Yuri Guerrieri Pereira

Contribuições à Modelagem Termodinâmica do Processo de Polimerização de Etileno a Alta Pressão

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Doutor.

Orientadores: Prof. Dr. Marcelo Embiruçu Profa. Dra. Gloria Meyberg Nunes Costa

Salvador 2017

FICHA CATOLOGRÁFICA

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer imensamente meus orientadores professores e amados amigos Gloria e Marcelo, que com tanta paciência me acolheram. Conhecem minhas virtudes e minhas fraquezas e sempre me estenderam as mãos. Guiam-me. Inspiram-me. Encorajam-me.

Aos meus pais, Antônio e Elizabete, pelos primeiros passos e todo o investimento feito. Demorou, mas chegou! É que o caminho foi longo e com muitos percalços. Às minhas irmãs e irmãos, agradeço por fazerem parte da minha vida. Vocês permitiram que eu seguisse meu caminho, crescesse como árvore, protegido pelas suas melhores intensões. Muito obrigado.

A todos os meus professores! Não chegaria tão longe sem eles.

A minha esposa Diana, companheira e incentivadora, teve toda paciência nos meus momentos de introspecção durante a pesquisa e escrita desta tese. Obrigado por me acompanhar em mais essa caminhada.

Uma das coisas boas que acontece quando se escreve Agradecimentos é perceber que falta espaço para registrar nesta página o nome de tantos amigos. Aos meus amigos antigos, não tão antigos e agregados: Rosana, Marcos Fábio, Felipe, Ricardo Aragão, Jamille, Márcio, Lulu, Rao, Reiner, Carol, San, Alê, Dani, Ezo, Muri, Diego, Cleiton e mais tantos outros que cabem num coração canceriano. Obrigado pela ajuda e companhia, e peço desculpas pelos meus muitos momentos de reclusão!

Obrigado ao meu aluno de Iniciação Científica Daniel Barreto, que sempre esteve disponível para me ajudar com as implementações e simulações; e a Reiner por toda a ajuda nas implementações no EMSO.

Obrigado a Licianne, que também dedicou tempo ao estudo da termodinâmica de sistemas poliméricos e coloborou significativamente com simulações e discussões contidas nesta tese.

Aos engenheiros e ex-colegas de trabalho Adilton Silva e Jean-Claude Cailleaux pela disponibilidade e disposição para conversas e esclarecimentos sobre o processo de polimerização de etileno. Todas essas informações foram valiosíssimas para o enriquecimento deste trabalho.

À coordenação e técnicos do PEI, Robinson, Taty e Tamiles. Obrigado por tanta atenção e ajuda em todos os momentos"

O ouro e a madeira

Não queria ser o mar me bastava a fonte Muito menos ser a rosa simplesmente o espinho Não queria ser caminho porém o atalho Muito menos ser a chuva apenas o orvalho

Não queria ser o dia só a alvorada Muito menos ser o campo me bastava o grão Não queria ser a vida porém o momento Muito menos ser concerto apenas a canção

O ouro afunda no mar Madeira fica por cima Ostra nasce do lodo Gerando pérolas finas

Ederaldo Gentil (1975)

Dedicatória

Aos meus pais, Antônio e Elizabete, e ao meu filho Raul. Registro aqui meu feito. Aos companheiros. Que continuem na luta nestes tempos sombrios.

Sumário

Agradeo	imentosiii
Dedicate	5ria vii
Sumário) ix
Resumo	xxvii
Abstrac	t xxix
Parte 1 Conside	. Considerações Iniciais e Gerais / Part 1. Initial and General rations
Capítulo	9 I. Introdução
Resumo	
Chapter	I. Introduction
Abstrac	t
I.1.	Introdução
I.2.	Objetivos Geral e Específicos 38
I.3.	Contribuições da Tese 39
I.4.	Organização da Tese 40
I.5.	Referências
Capítulo Problem	o II. Descrição do Processo de Polimerização de Etileno a Alta Pressão e as Relevantes
Resumo	
Chapter Relevan	II. Description of the High-Pressure Ethylene Polymerization Process and t Problems
Abstrac	t 47
II.1.	Introdução 48
II.2.	Descrição do Processo de Polimerização de Etileno a Alta Pressão 48
II.3.	Problemas Relevantes no Processo HPPE 52
II.3.1.	Modo Uma Fase

II.3.2	Modo Duas Fases	
II.3.3	Efeito Joule-Thomson	
II.3.4	Vasos Separadores: HPS e LPS 61	
II.4.	Conclusões 63	
II.5.	Conclusions	
II.6.	Referências	
Capítul Polimén	o III. Fundamentos da Modelagem Termodinâmica de Sistemas •icos a Alta Pressão71	
Resumo		
Chapte Polyme	r III. Fundamentals of Thermodynamic Modeling of High Pressure ric Systems	
Abstrac	et	
III.1.	Introdução	
III.2.	Elementos de Modelagem de Polimerização74	
III.3.	Termodinâmica de Sistemas Poliméricos a Alta Pressão	
III.3.1	. Fundamento da Termodinâmica de Sistemas Poliméricos	
III.3.2	2. Formas da Separação de Fases e Definições	
III.3	3.2.1. Critérios para Separação de Fases	
III.	<i>3.2.2. Tie-line, Cloud Point e Shadow Curve</i> 82	
III.3	3.2.3. Separação de Fases e Controle Difusional	
III.3.3	8. Equação de Estado PC-SAFT 87	
III.3.4	Efeito Joule-Thomson	
III.4.	Conclusões	
III.5.	Conclusions	
III.6.	Referências	
Parte 2.	Equilíbrio de Fases / Part 2. Phase Equilibria	
Capítulo IV. Termodinâmica e a Separação de Fases em Reatores Autoclave de Polimerização de Etileno a Alta Pressão103		
Resumo		
Yuri Guerrieri, Tese D.Sc., PEI/UFBA - 2017 X		

Chapte Ethylen	r IV. Thermodynamics and Phase Separation in High Pressure Autoclave e Polymerization Reactor103
Abstrac	et 103
IV.1.	Introdução 105
IV.2.	Separação de Fases e Efeitos na Polimerização109
IV.3.	Separação de Fases em um Reator Autoclave Real114
IV.3.1	. Modelagem do Reator e do Equilíbrio de Fases
IV.4.	Conclusões 127
IV.5.	Conclusions
IV.6.	Referências 129
Capítul Poliméi	o V. Um Algoritmo de Separação Líquido-Líquido Simples para Soluções icas Binárias
Resumo	
Chapte Solution	r V. A Simple Liquid-Liquid Flash Algorithm for Binary Polymer 18
Abstrac	t 132
V.1.	Introduction 133
V.2.	Formulation and Algorithm for an Isotherm Flash 136
V.2.1 Phase	Step 1 - Calculating the Root of the Polymer Rich (Heavy) Liquid
V.2.2 Liqui	Step 2 - Calculating the Root of the Monomer/ Solvent Rich (Light) d Phase 139
V.2.3	Step 3 - Calculating Equilibrium Pressure 140
V.2.3 V.2.4 Searc	Bisection Method in Steps 1, 2 and 3 - Limits Definition of the Roots
V.2.3 V.2.4 Searc V.2.5	Step 3 - Calculating Equilibrium Pressure 140 Bisection Method in Steps 1, 2 and 3 - Limits Definition of the Roots h
V.2.3 V.2.4 Searc V.2.5 V.2.5	Step 3 - Calculating Equilibrium Pressure 140 Bisection Method in Steps 1, 2 and 3 - Limits Definition of the Roots h
V.2.3 V.2.4 Searc V.2.5 V.2.5 V.3.	Step 3 - Calculating Equilibrium Pressure 140 Bisection Method in Steps 1, 2 and 3 - Limits Definition of the Roots h

V.3.3.	Application to Polypropylene Systems
V.4.	Conclusions
V.5.	Conclusões 156
V.6.	References 157
Capítul Equilíbi	o VI. Predição Otimizada de Parâmetros de Interação Binária para rio de Fases em Soluções Poliméricas Usando Redes Neurais Artificiais. 161
Resumo	
Chapter Solution	r VI. Optimized Binary Interaction Parameter Prediction for Polymer as Phase Equilibrium Using Artificial Neural Networks
Abstrac	t 162
VI.1.	Introduction163
VI.2.	Some Concepts about BIP168
VI.3.	Artificial Neural Networks Modeling 172
VI.3.1	. Generation of Training Data
VI.3.2	ANN Architecture and Training 177
VI.4.	Evaluation of the Network and Simulations184
VI.4.1	. Sensitivity and Uncertainty of the ANN 184
VI.4.2	2. Simulations 186
VI.5.	Conclusions
VI.6.	Conclusões 188
VI.7.	References
Capítul Separad	o VII. Parâmetros de Interação Binária Dependentes da Fase em lores Industriais de Polietileno de Baixa Densidade
Resumo	
Chapteı Density	r VII. Phase-Dependent Binary Interaction Parameters in Industrial Low- Polyethylene Separators
Abstrac	t 193
VII.1.	Introduction

VII.2.	Process	Description 1	98
VII.3.	PC-SAI	FT Equation of State 1	99
VII.4.	Results	and Discussion 2	200
VII.4.	1.	Pure Component Parameters and BIP Fitting Criteria 2	200
VII.4.	2.	Experimental Data Conditions	201
VII.4.	3.	Simulation Results	206
VII.	4.3.1.	Overall BIP estimated for the LPS and HPS simulations	206
VII.	4.3.2.	Phase-dependent BIP estimated for the LPS and HPS simulations	208
VII. simt	4.3.3. ulations	Correlations for overall and phase-dependent BIP in the LPS and HPS	210
VII.5.	Conclus	sions 2	219
VII.6.	Conclus	sões 2	220
VII.7.	Referen	ıces 2	222
VII.A. 7	Гhermod	ynamic Consistency of Using Pressure-Dependent BIP 2	226
Parte 3.	Efeito J	oule-Thompson / Part 3. Joule-Thompson Effect	
Capítul e Copol	o VIII. E ímeros	Estudo do Efeito Joule-Thomson em Misturas Contendo Polímer 	ros 231
Resumo)		231
Chapter Polymer	r VIII. rs and Co	Study of the Joule-Thomson Effect in Mixtures Containi opolymers	ing 231
Abstrac	et		231
VIII.1.	Introdu	ction 2	233
VIII.2.	Compu	ting the Outlet Temperature of the Throttling Process	235
VIII.3.	PC-SAI	FT Equation of State for Copolymers2	38
VIII.4.	Model V	Validation2	242
VIII.5.	Results	and Discussion 2	245
VIII.5	5.1.	Validation of the PC-SAFT Equation of State	245
VIII.5 Temp	5.2. erature	Validation of the Model for Calculating the Downstree	am 248

VIII.5	.3. Analysis of Isenthalpic Curves
VIII.6.	Conclusions
VIII.7.	Conclusões 253
VIII.8.	References
Capítulo Polimer	o IX. Modelagem da Degradação Térmica do EVA em uma Planta de ização a Alta Pressão
Resumo	
Chapter Polymer	· IX. Modeling of Thermal Degradation of EVA in a High Pressure rization Plant
Abstrac	t 259
IX.1.	Introdução 261
IX.2.	Descrição do Processo e Efeito Joule-Thomson
IX.2.1	. Processo de Produção de EVA a Alta Pressão
IX.2.2	. Efeito Joule-Thomson
IX.3.	Metodologia 267
IX.3.1	. Equação de Estado PC-SAFT 267
IX.3.2	. Cálculo da Temperatura de Estrangulamento
IX.4.	Resultados e Discussões 271
IX.4.1 Thom	. Determinação da Temperatura de Estrangulamento (Efeito Joule- son)
IX.4.2	. Degradação Térmica do EVA
IX.5.	Conclusões 280
IX.6.	Conclusions
IX.7.	Referências
Parte 4 Append	. Considerações Finais e Apêndices / Part 4. Final Considerations and ices
Capítul	o X. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros
Resumo	

Chapter	·X. Conclusions and Suggestions for Future Works	287
Abstrac	t	287
X.1.	Conclusões	288
X.2.	Sugestões para Trabalhos Futuros	290
X.3.	Conclusions	291
X.4.	Suggestions for Future Works	293
Apêndic	ce A. Equação de Estado PC-SAFT	295
Resumo		295
Append	ix A. PC-SAFT Equation of State	295
Abstrac	t	295
A.1.	Introdução	296
A.2.	Energia Livre de Helmholtz	296
A.2.1.	Contribuição de Referência de Cadeia Rígida	297
A.2.2.	Contribuição de Dispersão	299
A.3.	Pressão	303
A.3.1.	Contribuição de Referência de Cadeia Rígida	303
A.3.2.	Contribuição de Dispersão	304
A.4.	Coeficiente de Fugacidade	305
A.4.1.	Contribuição de Referência de Cadeia Rígida	306
A.4.2.	Contribuição de Dispersão	307
A.5.	Derivada Parcial da Pressão em Relação à Massa Específica	308
A.5.1.	Contribuição de Gás Ideal	309
A.5.2.	Contribuição de Esfera Rígida	309
A.5.3.	Contribuição de Cadeia	310
A.5.4.	Contribuição de Dispersão	310
A.6.	Entalpa Residual	313
A.6.1.	Contribuição de Referência para Cadeia Rígida	313

A.6.2.	Contribuição do Termo de Dispersão	315
A.7.	Conclusões	316
A.8.	Conclusions	
A.9.	Referências	317
Apêndic	e B. Cinética de Polimerização de Etileno a Alta Pressão	319
Resumo		319
Append	ppendix B. High Pressure Ethylene Polymerization Kinetics	
Abstrac	t	319
B.1.	Introdução	321
B.2.	Decomposição do Iniciador	322
B.3 .	Propagação	323
B.4 .	Transferências de Cadeia	324
B.4.1.	Transferência de Cadeia para Monômero	325
B.4.2.	Transferência de Cadeia para o Polímero	326
B.5 .	Backbiting	327
B.6.	β-Cisão de Radical Interno	328
B.7.	Reação com Dupla Ligação Terminal	328
B.8.	Terminações	329
B.9 .	Esquema Cinético e Momentos Estatísticos	330
A.9.1.	Momentos Estatísticos por Contribuição de Grupos Cinéticos	333
A.9.2.	Problema do Fechamento	337
A.9.3.	Propriedades Morfológicas	337
B.10 .	Controle Difusional	338
B.11 .	Cinética de Polimerização em Modo Duas Fases	340
B.11.1	. Equações para o CSTR	343
B.11.2	Modelagem da Separação de Fases	350
B.11.3	Pesos Moleculares Médios	352

B.12.	Conclusões 354	
B.13.	Conclusions	
B.14.	Referências	
Apêndi Polime	ce C. Análise de Modelos de Mistura para Reatores Autoclave de rização	
Resum	0 357	
Append	lix C. Analysis of Mixing Models for Polymerization Autoclave Reactors357	
Abstract		
C.1.	Introduction	
C.2.	Mixing Models	
C.3.	Results and Simulations	
C.3.1	. Micro-Mixing	
C.3.2	. Macro-Mixing	
C.4 .	Conclusions	
C.5.	Conclusões	
C.6.	References	

Lista de Figuras

Figura III.5. Diagrama de fases de um sistema ternário (solvente 0 + polímero 1 + polímero 2) (Kurata, 1982): linhas curvas contínuas, binodais; linhas curvas tracejadas, espinodais; linhas retas contínuas e tracejadas, linhas de amarração (tie-lines); linhas ponto-traço, linhas de composição
Figura III.6. Diagrama de fases de uma solução ternária (solvente 0 + polímero 1 + polímero 2) [adaptado de Kurata (1982)]: linha contínua, curva de cloud-point; linha ponto-traço, shadow curve; C, ponto crítico
Figura III.7. Representação do comportamento do fluido ao passar por um estrangulamento
Figura III.8. Curva isentálpica e de inversão genérica em diagrama P-T
Figura IV.1. Simulação do equilíbrio de fases líquido-líquido para PEBD/etileno a 150 °C para diferentes pesos moleculares utilizando a equação de estado PC-SAFT 111
Figura IV.2. Volume molar da fase monômero para o sistema polietileno/etileno e etileno puro utilizando a equação de estado PC-SAFT: a) sistema etileno/PEBD-165k; e b) sistema etileno/PEAD-118k e etileno/PEAD-9,2k a 170 °C
Figura IV.3. Reatores autoclave multi-alimentação em série
Figura IV.4. Modelo de um compartimento proposto por Chan et al. (1993) 117
Figura IV.5. Perfil de temperatura (a) e conversão (b) nos reatores autoclave em série (Figura IV.3). Valores simulados e verificados qualitativamente com dados industriais. 121
Figura IV.6. Perfil de temperatura/composição nos reatores autoclave e isóbaras do equilíbrio de fases LL para PEBD/etileno usando a equação de estado PC-SAFT: Polímero modelado como monodisperso ($Mw = 229 \text{ kg/mol}$)
Figure V.1. Polyethylene K constants in ethylene/ polyethylene (Mw = 165 kg/mol) LL equilibrium at 150 °C using PC-SAFT equation of state
Figure V.2. Flow diagram of the algorithm for LL flash calculations 137
Figure V.3. Different scenarios in the phase diagram for LL flash 142
Figure V.4. LL equilibria of Ethylene/LDPE-1: SAFT (dashed lines) and PC-SAFT (solid lines) predictions
Figure V.5. SAFT (dashed lines) and PC-SAFT (solid lines) modeling predictions: a) LL equilibria of ethylene/ LDPE-2; and b) LL equilibria of ethylene/ LDPE-3

Figure V.6. Liquid-liquid equilibria of ethylene/ HDPE-1: modeling by SAFT and PC- SAFT EOS
Figure V.7. Liquid-liquid equilibria of ethylene/HDPE-2: modeling by SAFT and PC- SAFT EOS
Figure V.8. Liquid-liquid for the n-pentane/ HDPE-3 system: modeling by SAFT and PC-SAFT EOS
Figure V.9. Liquid-liquid equilibria for the n-pentane/ PP-1 system: modeling by SAFT and PC-SAFT EOS
Figure V.10. Liquid-liquid equilibria for the propane/PP-2: modeling by SAFT and PC-SAFT EOS
Figure VI.1. LDPE (Low Density Polyethylene)/ ethylene system, effects of: a) molecular weight [LDPE-660 (660 kg/mol) until LDPE-82 (82.5 kg/mol)]; and b) temperature in liquid-liquid diagram
Figure VI.2. Representation of an artificial neuron with n inputs
Figure VI.3. Representation of a backpropagation ANN with one hidden layer 178
Figure VI.4. Comparison between training and test BIP dada used during ANN design.
Figure VI.5. Comparison between BIP_{target} and BIP_{ANN} (R ² = 0.9112) using ANN-13.
Figure VI.6. Residues distribution of BIP_{ANN}
Figure VI.7. Sensitivity of BIP to variations in input variables [-10% 5% 5% 10%] for (a) #1 and (b) #2 conditions
Figure VI.8. Uncertainty of the prediction with BIP_{ANN} for #1: $BIP_{target} = 0.03898186$
Figure VI.9. Comparison of the equilibrium curves described by PC-SAFT EoS using BIP_{target} and BIP_{ANN}

Figure VII.3. HPS bottom polymer composition. Experimental and predicted data using overall and phase-dependent estimated and correlated BIP
Figure VII.4. HPS bottom ethylene composition. Experimental and predicted data using overall and phase-dependent estimated and correlated BIP
Figure VII.5. HPS overhead ethylene composition. Experimental and predicted data using overall and phase-dependent estimated and correlated BIP
Figure VIII.1. Simplified process flowsheet for LDPE/EVA production (VA: vinyl acetate, ET: ethylene, AA: acetic acid)
Figure VIII.2. Steps to calculate the enthalpy change between two states
Figure VIII.3. Molecular model of a copolymer composed of segment types α and β .240
Figure VIII.4. Comparison of PC-SAFT prediction and experimental data of specific volumes: a) ethylene, b) VA, c) ethylene/VA
Figure VIII.5. Comparison of PC-SAFT prediction and experimental data of specific volume: a) LDPE, b) LDPE/ethylene with 10% of LDPE-1
Figure VIII.6. Specific volume of EVA-18 predicted by PC-SAFT and by SAFT (Folie and Radosz, 1996) versus pressure: a) 385.15 K, b) 405.15 K
Figure VIII.7. Comparison of model prediction and experimental data - temperature for ethylene
Figure VIII.8. Comparison of temperatures predicted by the model and by Aspen Plus for LDPE/ethylene system: a) 10 wt% LDPE-1, b) 30 wt% LDPE-1, c) 10 wt% LDPE-2, d) 30wt% LDPE-2. Upstream temperatures T_A and T_B are 463.15 K and 493.15 K, respectively
Figure VIII.9. Isenthalpic curves for constant downstream pressure and upstream temperature: a) LDPE-1 (MW=335000 g/mol) and LDPE-2 (MW=295200 g/mol); b) EVA-1 and EVA-2.
Figura IX.1. Fluxograma do processo de produção de EVA
Figura IX.2. Degradação do EVA formando ácido acético
Figura IX.3. Curvas isentálpica genérica em diagrama T-P: (a) curva de inversão genérica (Leal, 2012); e (b) fluidos com curva de inversão reduzida e ampla (Fishbane et al., 1993)
Figura IX.4. Etapas para o cálculo da entalpia residual

Figura IX.5. Isentálpicas para pressão à jusante ($P_2 = 280$ atm) e temperatura à montante ($T_1 = 443$ K) constantes, para resinas EVA-28A, EVA-28B e etileno puro
Figura IX.6. Curvas isentálpicas para pressão ($P_1 = 1600$ atm) e temperatura ($T_1 = 500$ K) constantes para sistemas contendo EVA-28A e EVA-28B
Figura IX.7. Geração de ácido acético em função da temperatura

Lista de Tabelas

Tabela I.1	. Relação	dos capítulos	e apêndices	com publicações,	autores e idioma	42
------------	-----------	---------------	-------------	------------------	------------------	----

Tabela IV.1. Resumo de características da operação em Modo Duas Fases quandocomparada à operação em Modo Uma Fase10'
Tabela IV.2. Composição das fases para o sistema em equilíbrio à 1200 bar e 150 °C11
Tabela IV.3. Mecanismo cinético e equações das taxas de reação
Tabela IV.4. Constantes cinéticas da polimerização identificadas na literatura 11
Tabela IV.5. Sistema de equações do modelo de polimerização

Table V.1. Polyethylene K constants in ethylene/ polyethylene LL equilibrium at 150°C using PC-SAFT equation of state	34
Table V.2. Polyethylene K constants in ethylene/ polyethylene LL equilibrium at 150 °C and 1300 bar with different Mw using PC-SAFT equation of state	34
Table V.3. Resins characteristics and references of experimental data	45
Table V.4. Binary interaction parameters (BIP) 14	46
Table V.5. Pure-component parameters for PC-SAFT and SAFT EOS (parameters available in literature) 14	47

Table VI.1. Resins characteristics 176
Table VI.2. Pure-component parameters for PC-SAFT EoS (Gross and Sadowski, 2002)
Table VI.3. Statistics of data used to design the ANN: minimum (Min); maximum (Max); median; average; and Standard Deviation (SD)
Table VI.4. Data segregation in groups for train (+) and test (*) the ANN 180
TableVI.5. Sum of square errors of test data used to select the optimal number of neurons in hidden layer
Table VI.6. Statistics about the ANN 186

Table VII.1. Pure component parameters for PC-SAFT equation of state
Table VII.2. LDPE density and molecular weight and separators operational conditions
Table VII.3. LPDE feed range composition in the HPS and LPS separators
Table VII.4. Mass fractions of ethylene, ethane, propene, propane and LDPE of all thestreams: LDPE resins 1 to 4204
Table VII.5. Mass fractions of ethylene, ethane, propene, propane and LDPE of all thestreams: LDPE resins 5 to 8205
Table VII.6. Overall BIP used for LPS and HPS simulations (LDPE resins with any solvent) 207
Table VII.7. Phase-dependent BIP used for LPS simulation (LDPE resins with any solvent) 209
Table VII.8. Constants for overall and phase-dependent BIP used with LPS and HPSsimulations (LDPE resins with any solvent)213
Table VII.9. LPS overhead ethane and ethylene model composition errors ¹
Table VII.10. HPS bottom polymer and ethylene model composition errors ¹
Table VII.11. HPS overhead ethane and ethylene model composition errors ¹
$\mathbf{T} \mathbf{I} \mathbf{I} \mathbf{V} \mathbf{I} \mathbf{D} \mathbf{A} \mathbf{A} \mathbf{I} \mathbf{A} \mathbf{A} \mathbf{D} \mathbf{A} \mathbf{D} \mathbf{T} \mathbf{A} \mathbf{A} \mathbf{A} \mathbf{A} \mathbf{A} \mathbf{A} \mathbf{A} A$

Tabela IX.1.	Parâmetros o	da equação P	C-SAFT par	ra compon	entes puros.	••••••	269
Tabela IX.2.	Parâmetros l	binários $k_{i\alpha\beta}$	da equação	PC-SAFT			272

Resumo

Contribuições à Modelagem Termodinâmica do Processo de Polimerização de Etileno a Alta Pressão

Yuri Guerrieri Pereira

Orientadores: Prof. Marcelo Embiruçu Profa. Gloria Meyberg Nunes Costa

Os sistemas poliméricos, sejam eles reacionais ou não-reacionais, são em geral bastante complexos devido à própria estrutura das cadeias das suas moléculas e pela existência de diversas interações entre elas. A abordagem termodinâmica destes sistemas é fundamental para o dimensionamento de equipamentos, definição de condições operacionais e otimização de processos. Algumas dessas questões podem ser tratadas na investigação do processo de polimerização de etileno à alta pressão (*High Pressure Polyethylene*, HPPE), onde é produzido polietileno de baixa densidade (PEBD) e poli [(etileno)-co-(acetato de vinila)] (EVA). Embora seja um processo relativamente simples, ele é composto por uma série de etapas onde os fenômenos presentes podem ser bem descritos pelas leis termodinâmicas.

Neste sentido, esta tese tem como objetivo modelar termodinamicamente alguns fenômenos presentes nas etapas de reação e separação do processo HPPE. Nela foi investigado o equilíbrio líquido-líquido a alta pressão, presente no reator, propriedades das misturas PEBD/etileno e EVA/etileno/acetato de vinila ao sofrerem descompressão isentálpica, bem como o equilíbrio líquido-vapor presente nos separadores tipo *flash* de alta e baixa pressão.

Para a modelagem dos equilíbrios de fases investigados neste trabalho foi utilizada a equação de estado PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*, teoria estatística de fluidos associativos com cadeia perturbada), que tem apresentado desempenho superior ao das suas antecessoras. A validação dos modelos foi feita através do ajuste do parâmetro de interação binária k_{ij} do modelo PC-SAFT,

utilizando dados experimentais e dados industriais, conforme disponibilidade. Este trabalho está dividido em dez capítulos e quatro apêndices, organizados de forma a permitir a leitura independente de cada um.

Palavras-chave: Modelagem; Polimerização a Alta Pressão; Equilíbrio de Fase; PC-SAFT.

Abstract

Contributions to the Thermodynamic Modeling of the High-Pressure Ethylene Polymerization Process

Yuri Guerrieri Pereira

Advisors: Prof. Marcelo Embiruçu Profa. Gloria Meyberg Nunes Costa

Polymeric systems, whether reactional or no reactional, are usually quite complex due to the very structure of the chains of their molecules and the existence of various interactions between them. The thermodynamic approach of these systems is fundamental for the equipment sizing, definition of operational conditions and optimization of processes. Some of these issues can be addressed in the investigation of the High-Pressure Polyethylene process (HPPE) which low density polyethylene (LDPE) and poly [(ethylene) -co- (vinyl acetate)] (EVA) are produced. Although it is a relatively simple process, it is composed of a series of stages where the phenomena present can be well described by the thermodynamic laws.

In this sense, this thesis aims to thermodynamically model some phenomena present in the reaction and separation stages of the HPPE process. It is investigated the liquid-liquid equilibrium at high pressure present in the reactor, properties of the LDPE/ethylene and EVA/ethylene/vinyl acetate mixtures when undergoing isenthalpic decompression, as well as the liquid-vapor equilibrium present in high and low pressure flash separators.

For the modeling of the phase equilibria investigated in this work, it is used the equation of state PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory), which has better performed than its predecessors. The validation of the models is done by adjusting the binary interaction parameter k_{ij} of the PC-SAFT model, using experimental data and industrial data, according to availability. This work is organized

into ten chapters and four appendices, structured in such a way as to allow independent reading of each one.

Keywords: Modeling, High Pressure Polymerization, Phase Equilibration, PC-SAFT.

Parte 1. Considerações Iniciais e Gerais / Part 1. Initial and General Considerations

Capítulo I. Introdução

Resumo

O texto a seguir constitui o primeiro capítulo desta Tese de Doutorado intitulada Contribuições à Modelagem Termodinâmica do Processo de Polimerização de Etileno à Alta Pressão. Aqui estão apresentadas as justificativas para delimitação do tema e seus vieses, os objetivos deste trabalho, bem como a descrição da sua organização, que se deu na forma de dez capítulos e três apêndices.

Palavras-chave: Termodinâmica; Polimerização; Modelagem; Objetivos e Contribuições da Tese.

Chapter I. Introduction

Abstract

The following text constitutes the first chapter of this Doctoral Thesis titled Contributions to the Thermodynamic Modeling of the High-Pressure Ethylene Polymerization Process. Here we present the justification for delimitation of the ultimate objectives of this work, as well as the description of its organization, which took in form of ten chapters and three appendices.

Keywords: Thermodynamics; Polymerization; Modeling; Thesis Objectives and Contributions.

I.1. Introdução

O uso de modelos matemáticos ainda é, sem dúvida, um dos meios conhecidos mais baratos para a investigação de processos e desenvolvimento de produtos. A busca por produtos de alta qualidade, associada a um baixo custo e flexibilidade operacional ainda são os grandes estímulos que fazem as indústrias químicas e petroquímicas recorrerem aos modelos matemáticos. Fenômenos até então desconsiderados, seja por pouco conhecimento ou por dificuldades de formalização matemática, tornaram-se alvos de investigação, servindo como precursores para o desenvolvimento de novas linhas de pesquisa.

No aspecto econômico, a despeito da existência de ciclos no preço/ demanda de plásticos e derivados, a indústria de termoplásticos reflete um saldo positivo de produção ao longo dos anos. Avaliando dados e projeções disponibilizados pela consultoria ICIS (2014), percebe-se o aumento da demanda por polipropileno (PP), polietileno (PE) e policloreto de vinila (PVC), nesta ordem, do período de 2005-13, tendência que se mantém nas projeções feitas para o período 2017-25. Essas informações estão sumarizadas na Figura I.1.



Figura I.1. Produção e tendência da demanda mundial de 2005 a 2025 dos principais termoplásticos (ICIS, 2014): policloreto de vinila (PVC); poliestireno expandido (ES-EPS); polipropileno (PP); polietileno (PE); copolímero acrilonitrila butadieno estireno (ABS); copolímero estireno-acrilonitrila (SAN).

Esse crescente interesse econômico traz consigo o crescimento na busca por conhecimento sobre sistemas poliméricos em diversos aspectos, tais como: mecanismos de reação; desenvolvimento de catalisadores; desenvolvimento de modelos termodinâmicos; desenvolvimento de novos materiais e aplicações; dentre outros. Um exemplo desse crescimento está ilustrado na Figura I.2, que mostra o crescimento no número de trabalhos relacionados a polímeros em uma busca feita no website https://www.engineeringvillage.com, utilizando as palavras-chave ("polymer" AND "kinetic") e ("polymer" AND "thermodynamic"). Acompanhando a mesma tendência, observa-se na Figura I.3 o crescimento de publicações envolvendo polietilenos, onde foram utilizadas, neste mesmo website, as palavras-chave ("polyethylene" AND "kinetic") e ("polythylene" AND "thermodynamic"). De todas as publicações localizadas na pesquisa, cerca de 84% representam artigos em periódicos, 12% representam trabalhos em congressos/ conferências, 3% são dissertações e 1% são outros tipos de publicações. O número de publicações é liderado quase que igualitariamente por Estados Unidos e China, que juntos são responsáveis por cerca de 30% das publicações, seguidos por países como Japão, Índia, França e Alemanha, enquanto o Brasil contribui com cerca de 1,5% das publicações, ocupando posições entre 17° e 19°, dependendo do critério utilizado na busca.



Figura I.2. Número de publicações nos últimos quase 50 anos - palavras chave (https://www.engineeringvillage.com): ("polymer" AND "kinetic") e ("polymer" AND "thermodynamic").



Figura I.3. Número de publicações nos últimos quase 50 anos - palavras-chave (https://www.engineeringvillage.com): ("polyethylene" AND "kinetic") e ("polyethylene" AND "thermodynamic").

Percebe-se, em ambas as figuras, não haver uma estabilização no número de publicações relacionadas tanto a aspectos cinéticos quanto termodinâmicos, o que aponta para uma não saturação da área de pesquisa. Embora esta análise seja bastante incipiente se comparada a estudos biblioteconométricos, o seu proposto aqui é trazer apenas um panorama macroscópico do cenário das pesquisas relacionadas a polímero, polietileno, termodinâmica e cinética. O polietileno de baixa densidade (LDPE, *Low Density Polyethylene*), produzido na polimerização de etileno a alta pressão via radical livre (HPPE *Tecnology, High Pressure Polyethylene*), por exemplo, teve sua cinética bem estabelecida por volta das décadas de 1980-90. Assim esta área não contribuiu, significativamente, para o aumento das publicações registrado nos últimos anos. Por outro lado, trabalhos relacionados a refinamento do modelo do reator, desenvolvimento de catalisadores e, em especial, às diversas aplicações de resinas de PEBD (PoliEtileno de Baixa Densidade) são bastante publicados (Gresch, *et al.*, 2009; Shi *et al.*, 2010; Jiang *et al.*, 2015).

A termodinâmica de sistemas poliméricos continua sendo fortemente explorada, tendo ainda aplicações transversais em outras áreas do conhecimento e outros
compostos, tais como petróleo e compostos bioativos. O conhecimento de propriedades termodinâmicas é muitas vezes um pré-requisito para o planejamento, simulação e otimização das plantas industriais. Quando se trata de sistemas poliméricos alguns fatores tornam a modelagem mais complexa, como será discutido nesta tese. O desenvolvimento de modelos para descrever o comportamento de fases em sistemas que possuam macromoléculas é uma tarefa de intensa pesquisa desde a década de 1965, haja vista o grande número de trabalhos disponíveis na literatura, a evolução dos modelos e o aumento de sua complexidade (Guerrieri *et al.*, 2012).

Para polímeros, a questão chave é que a sua arquitetura molecular não esférica exerce grande influência no comportamento termodinâmico das soluções. Este e outros aspectos, como seu grau de ramificação e polidispersão, são responsáveis por grandes desvios da idealidade em misturas que contenham tais compostos (Galindo *et al.*, 1996; Kiao *et al.*, 1996). Neste caminho, muitas das publicações evidenciam o desenvolvimento de modelos termodinâmicos, em geral equações de estado, para a melhor descrição do equilíbrio de fases em sistemas poliméricos.

Nas últimas décadas, modelos baseados na mecânica estatística, como os modelos da teoria de perturbação, têm passado por grandes avanços e aumentado a sua capacidade na descrição de macromoléculas. Esses modelos são baseados na contribuição de um modelo molecular de referência, definido a partir de um potencial intermolecular arbitrário, e em corretivos, chamados de termos de perturbação, frequentemente baseados em modelos semi-empíricos e que têm o intuito de representar outras interações energéticas. Um dos que se destacou e foi amplamente utilizado para descrever sistemas poliméricos a alta pressão foi a equação PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory, teoria estatística de fluidos associativos com cadeia perturbada). Essa equação de estado, proposta por Gross e Sadowski (2000, 2001), tem demonstrado grande capacidade na descrição dos mais diversos sistemas químicos, se destacando na descrição de sistemas poliméricos a alta pressão. Especificamente para sistemas poliméricos, o modelo PC-SAFT tem sido utilizado especialmente para descrever o comportamento do equilíbrio de fases, tendo frequentemente seu desempenho comparado com a equação de estado SAFT (Statistical Associating Fluid Theory, teoria estatística de fluidos associativos), modelo que se difundiu bastante na década de 1990 (Chapman et al., 1990; Huang e Radosz, 1990, 1991).

Algumas variações do modelo PC-SAFT estão disponíveis na literatura, algumas delas serão citadas nesta tese, sendo que em geral todas têm acurácia equivalente à versão original. Dado este desempenho que o modelo PC-SAFT tem demonstrado através dessas diversas publicações, além da sua utilização bem-sucedida pelo autor desta tese na descrição de sistemas poliméricos em trabalhos anteriores, neste trabalho a equação de estado PC-SAFT será utilizada para a modelagem termodinâmica de sistemas poliméricos industriais constituídos por polietileno e solventes, numa ampla faixa de pressão e em uma variedade de problemas.

I.2. Objetivos Geral e Específicos

Este trabalho tem como objetivo geral modelar termodinamicamente diversos sistemas no processo de produção de polietileno via radical livre a alta pressão, analisando diversos aspectos presentes no processo HPPE, sejam eles reacionais ou não, e que têm impacto no seu projeto, operação e otimização. Os **objetivos específicos** a serem alcançados são:

 a) investigação do perfil de separação de fases nos reatores autoclave, sob aspectos termodinâmicos;

b) seleção e avaliação de modelo termodinâmico para descrição do equilíbrio de fases do sistema etileno/ LDPE, particularmente nos separados de baixa e alta pressão;

c) modelagem e investigação do efeito Joule-Thomson do processo de produção
 de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)]
 (EVA) a alta pressão.

Este trabalho foi desenvolvido com base em um processo industrial real. A pouca disponibilidade de dados industriais e da literatura permitiu apenas uma validação parcial dos modelos desenvolvidos. Neste contexto, este trabalho tem um caráter de teoria aplicada, que tenta se aproximar da aplicação prática industrial, mas que se aprofunda no rigor necessário na explicação e modelagem dos fenômenos observados. Vale ressaltar ainda que esta tese se insere em um projeto maior do grupo de pesquisa

PROTEC (Processos e Tecnologia), dentro do PEI (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial)-UFBA (Universidade Federal da Bahia), que visa, além das contribuições aqui realizadas, outros desenvolvimentos em relação ao processo de produção do PEBD.

I.3. Contribuições da Tese

Dentre as contribuições desta tese estão:

- a) o desenvolvimento de algoritmo de flash e abordagem sistemática para estimativa do parâmetro de iteração binária para o modelo PC-SAFT, ambos relevantes tanto para a construção de curvas de equilíbrio termodinâmico quanto para o cálculo de propriedades termodinâmicas de sistemas poliméricos;
- b) aplicação de proposta de abordagem termodinâmica para sistemas poliméricos mais rigorosa, que considera a dependência entre o parâmetro de interação binária e a fase. A abordagem traz maior rigor na descrição das fases, aumenta o grau de liberdade para o ajuste do modelo, além de poder ser utilizada para descrição de qualquer outro sistema termodinâmico, mesmo não polimérico;
- c) avaliação termodinâmica rigorosa dos principais equipamentos e fenômenos presentes do processo de polimerização de etileno a alta pressão, contribuindo para o entendimento e modelagem dos mesmos. A disponibilidade de trabalhos publicados sobre este processo, em especial se tratando de reatores de autoclave operando em 2 fases reacionais é quase inexistente. Além disso, fenômenos como o efeito Joule-Thomson envolvendo sistemas poliméricos, que está presente neste processo, também não são encontrados na literatura, e por isso foi tratado nesta tese.
- d) os fenômenos investigados e modelos desenvolvidos nesta tese são aplicáveis a qualquer planta de produção de PEDB a alta pressão existente atualmente. Além disso, o equilíbrio de fases e o efeito Joule-Thomson estão presentes em outras tecnologias de produção poliolefinas (em espcial, PE e PP), além de estar em outras indústrias de processos químicos e petroquímicos. A disponibilidade de

modelos capazes de descrever esses fonômenos em tantos processos distintos representam mais uma contribuição significativa desta tese.

I.4. Organização da Tese

Este trabalho encontra-se dividido em quatro partes, que estão distribuídas em dez capítulos e quatro apêndices. A primeira parte, de considerações iniciais e gerais contempla, além deste capítulo introdutório, os Capítulos II e III. No Capítulo II é apresentada uma breve descrição das principais etapas do processo de polimerização de etileno a alta pressão, sendo dada maior ênfase em aspectos relevantes, do ponto de vista de modelagem cinética, e principalmente termodinâmica, que serão investigados nesta tese. No Capítulo III é feita a revisão bibliográfica e apresentação de conceitos fundamentais para o entendimento de alguns fenômenos presentes desde o reator até os vasos separadores (*flash*), bem como fundamentos para sua modelagem computacional, abordando particularmente a termodinâmica de sistemas poliméricos a alta pressão, que tem importante papel no cálculo de propriedades termodinâmicas. São abordados fundamentos da separação de fases em sistemas poliméricos, foi apresentado modelo PC-SAFT, principal equação de estado utilizada nesta tese fundamentos do efeito Joule-Thomson, que tem papel relevante neste processo.

A segunda parte, de equilíbrio de fases, consiste dos Capítulos IV a VII. O Capítulo IV traz um estudo e uma discussão sobre a separação de fases em reatores autoclave de polimerização de etileno a alta pressão a partir de simulação computacional. O Capítulo V apresenta um algoritmo de separação líquido-líquido simples para soluções poliméricas binárias e o aplica à sistemas com polietilenos e propilenos numa ampla faixa de peso molecular, temperatura e pressão. O Capítulo VI traz uma nova abordagem para a predição de parâmetros de interação binária para equilíbrio de fases em soluções poliméricas usando redes neurais artificiais, sendo aplicado ao equilíbrio líquido-líquido de soluções de polietileno e etileno a alta pressão. Fechando a Parte 2, o Capítulo VII também traz uma abordagem inovadora, nesse caso desenvolvendo parâmetros de interação binária dependentes da fase em separadores industriais de polietileno de baixa densidade.

A Parte 3 trata do efeito Joule-Thomson e é composta pelos Capítulos VIII e IX. O Capítulo VIII apresenta um estudo do efeito Joule-Thomson em misturas contendo polímeros e copolímeros, e o Capítulo IX a modelagem da degradação térmica do EVA em planta polimerização a alta pressão.

Por fim, a Parte 4, de considerações finais e apêndices, é composta pelo Capítulo X e pelos Apêndices A ao C. O Capítulo X apresenta as conclusões e sugestões para novos trabalhos e o Apêndice A apresenta, em detalhes, as equações para os cálculos com o modelo PC-SAFT: coeficiente de fugacidade, entalpia e expressões derivadas desse modelo que foram necessárias para as implementações numéricas. Dentre os trabalhos futuros, conforme colocado anteriormente, vislumbra-se o acoplamento dos modelos termodinâmicos aqui desenvolvidos com modelos cinéticos e de mistura reacional. Nesse sentido, a fim de fornecer subsídios para esses futuros trabalhos, os Apêndice B e C trazem algumas informações complementares. O Apêndice B traz um texto sobre a cinética de polimerização a alta pressão, onde são apresentados o esquema cinético da polimerização, as equações construtivas do modelo e seus impactos nas características do produto, incluindo a polimerização em duas fases. O Apêndice C traz um texto onde se avalia e compara alguns desses modelos de mistura de reatores (fluidodinâmica) disponíveis na literatura.

Ainda sobre a organização desta tese, deve ser ressaltado que ela foi escrita como uma "coleção de artigos". Assim, cada capítulo é, tanto quanto possível, autocontido, possuindo seu próprio resumo, introdução, conclusões e referências. Alguns desses capítulos foram publicados ou serão submetidos para congressos e revistas científicas de diferentes impactos científicos, conforme mostra a Tabela I.1. Além disso, muitos desses textos foram escritos em colaboração com outros pesquisadores do PEI e do PROTEC, que também vêm desenvolvendo pesquisas em processos de polimerização. Essa abordagem aqui adotada tem duas consequências.

Cp. / Ap.	Id.	Publicação	Autores discentes da publicação (possível sombreamento com outro TFC)*
Ι	P	Não	-
II	P	Não	-
III	Р	Não	-
IV	Р	Periódico internacional (a ser traduzido e submetido)	Não
V	Ι	Periódico internacional (a ser submetido)	Não
VI	Ι	Periódico internacional (a ser submetido)	Não
VII	Ι	Periódico internacional (J. Appl. Polym. Sci.)	Simão Kislansky (R-IC, 2009)
VIII	Ι	Periódico internacional (<i>Ind. Eng.</i> <i>Chem. Res.</i>)	Licianne Rosa Pimentel (M.Sc., 2013)
IX	Р	Não	Licianne Rosa Pimentel (M.Sc., 2013)
Α	Р	Não	-
В	Р	Não	-
С	Р	Não	-
D	Ι	Congresso nacional (XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química)	Daniel Barreto (TCC, 2016)

Tabela I.1. Relação dos capítulos e apêndices com publicações, autores e idioma

Cp.: Capítulo; Ap.: Apêndice; Id.: Idioma; P: Português; I: Inglês; TFC: Trabalho Final de Curso; R-IC: Relatório de Iniciação Científica; M.Sc.: Dissertação de Mestrado; TCC: Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação; * Exceto o autor desta tese.

Primeiro, como alguns dos pesquisadores co-autores eram também estudantes de diferentes níveis (particularmente graduação e mestrado), é possível que partes bastante semelhantes ao apresentado nesta tese possam ser encontradas em outros trabalhos de conclusão de curso. Isso, porém, não deve ser interpretado como nenhum desvio ético, na medida em que essas partes constituem uma quantidade bastante minoritária do trabalho desenvolvido. Além disso, a pesquisa foi legitimamente desenvolvida em equipe pelo autor desta tese, seus orientadores, e demais co-autores, professores e

estudantes do PEI e do PROTEC, o que é uma tendência mundial no desenvolvimento das pesquisas. O autor desta tese, além de ter participado do desenvolvimento dos trabalhos onde existem outros estudantes como co-autores, também colaborou na orientação deles, sob a supervisão de seus orientadores.

Segundo, esta tese constitui-se em uma apresentação mista inglês-português, visto que os artigos publicados em língua inglesa foram aqui mantidos nessa forma. Nesse sentido, a fim de que tanto o leitor de língua portuguesa quanto o leitor de língua inglesa possam ter um melhor acesso aos elementos centrais de todos os capítulos e apêndices, todos eles possuem título, resumo e conclusões tanto em português quanto em inglês. Com intuito de se aproximar das normas de escrita utilizada em cada língua, nos textos em português foi utilizado vírgula (,) como notação para representação de decimal, e ponto (.) nos textos em inglês. Por serem texto auto-contidos, alguns deles já publicados em diferentes períodos seguindo a estética de cada revista, não há uma padronização na nomenclatura entre eles. Contudo, o autor buscou se aproximar à um padrão estético na apresentação dos capítulos, sendo a nomenclatura utilizada em cada um deles foi apresentada à medida que foi utilizada.

I.5. Referências

- Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M., New Reference Equation of State for Associating Fluids, *Mol. Phys.*, v. 29, p. 1709-1721, 1990.
- Galindo, A.; Whitehead, P. J.; Jackson, G.; Burgess, A. N., Predicting the High-Pressure Equilibria of Water + n-Alkanes Using a Simplified SAFT Theory with Transferable Intermolecular Interaction Parameters, J. Phys. Chen., v. 100, p. 6781-6792, 1996.
- Gresch, M.; Brügger, R.; Meyer, A.; Gujer W. Compartmental Models for Continuous Flow Reactors Derived from CFD Simulations, *Environ. Sci. Technol.*, v. 43 (7), p. 2381-2387, 2009.
- Gross, J.; Sadowski, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 1244-1260, 2001.
- Gross, J.; Sadowski, G., Application of Perturbed Theory to Hard-Chain Reference Fluid: an Equation of State for Square-Well Chains, *Fluid Phase Equilibria*, v. 168, p. 183-199, 2000.
- Guerrieri, Y.; Pontes, K. V.; Costa, G. M. N.; Embiruçu, M. A Survey of Equations of State for Polymers; *InTech*, 2012. Disponível em: http://www.intechopen.com/books/polymerization/a-survey-ofequations-ofstate-for-polymers.
- Huang, H. S.; Radosz, M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules: Extension to Fluid Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 30, p. 1994-2005, 1991.
- Huang, S. H.; Radosz, M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, p. 2284-2294, 1990.
- ICIS, ICIS World Polymers Outlook, Março de 2014. Disponível em http://www.icis.com/.
- Jiang, B; Yang, Y.; Du, L Wang, J; Yang, Y; Stapf, S. Advanced Catalyst Technology for Broad/Bimodal Polyethylene, Achieved by Polymer-Coated Particles

Supporting Hybrid Catalyst, Ind. Eng. Chem. Res., v. 52 (7), p. 2501-2509, 2013.

- Kiao, R.S.S.; Caruthers, J.M.; Chao, K.C. Polymer Chain of Rotators Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, p. 1446-1455, 1996.
- Shi, D-P.; Luo, Z-H.; Guo, A-Y., Numerical Simulation of the Gas-Solid Flow in Fluidized-Bed Polymerization Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49 (9), p. 4070-4079, 2010.
- Wang, Z; Liu, H; Cui, H; Zhang, M; Zhang, Z. A Cross-Linked and Swelling Polymer as an Effective Solid Acid Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 54 (29), p. 7219-7225, 2015.

Capítulo II. Descrição do Processo de Polimerização de Etileno a Alta Pressão e Problemas Relevantes

Resumo

O desenvolvimento de qualquer modelo rigoroso deve ser precedido pelo conhecimento amplo sobre o processo e fenômenos bem como relação entre as variáveis. Essa avaliação prévia é fundamental para identificação e delimitação do objeto de estudo e posterior, seleção e/ou desenvolvimento das teorias necessárias para alcançar a meta proposta. Diante disto, este capítulo traz uma breve descrição do processo de polimerização de etileno a alta pressão (HPPE, *High Pressure Polyethylene*), e tem como objetivo a apresentação e discussão de alguns problemas relevantes na produção de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] (EVA).

Palavras-chave: Reator Autoclave; Polimerização; Equilíbrio de Fases.

Chapter II. Description of the High-Pressure Ethylene Polymerization Process and Relevant Problems

Abstract

The development of any rigorous model must be preceded by the broad knowledge about the process or phenomenon to be described and the relationship among the variables related to it. This prior evaluation is fundamental for identification and delimitation of the object of study and later, selection and/or development of the theories necessary to reach out the proposed goal. In view of this, this chapter provides a brief description of high pressure ethylene polymerization process (HPPE, *High Pressure Polyethylene*) and its objective is to present and discuss some relevant problems in the production of Low Density Polyethylene (LDPE) and poly[(ethylene)-co-(vinyl acetate)] (EVA).

Keywords: Autoclave Reactor; Polymerization; Phase Equilibrium.

II.1.Introdução

O grande desafio que antecede o desenvolvimento de simuladores de processo é, sem dúvida, o desenvolvimento de um modelo, seja ele fenomenológico, empírico ou híbrido, capaz de descrever o comportamento do sistema em questão. O desenvolvimento de um bom modelo, seja ele estacionário ou dinâmico, por sua vez, deve ser precedido pela definição dos seus objetivos. É necessário se estabelecer quais as variáveis envolvidas e seus efeitos e significados no processo que se deseja avaliar através de simulação. Para responder a esta questão, é necessário o entendimento do processo, de suas características e modos de operação.

Este capítulo tem como objetivo a apresentação e discussão de alguns problemas relevantes do processo de polimerização de etileno a alta pressão (HPPE, *High Pressure Polyethylene*) para produção de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] (EVA). Na "Seção II.2. Descrição do Processo de Polimerização de Etileno a Alta Pressão" é feita uma breve descrição do processo HPPE, apresentando questões gerais relativas às condições operacionais dos equipamentos e das características do produto. Em seguida, na "Seção II.3. Problemas Relevantes no Processo HPPE", são identificados os problemas relevantes relacionados ao processo, encontrados na polimerização em que ocorre em meio homogêneo (denominado Modo Uma Fase) e em duas fases reacionais (denominado Modo Duas Fases). Além disso, serão tratados também aspectos relevantes que ocorrem na descompressão do reator e na recuperação de monômero. Por fim, nas "Seções II.4./II.5 Conclusões/Conclusions" é feita uma síntese dos problemas que serão tratados neste trabalho.

II.2.Descrição do Processo de Polimerização de Etileno a Alta Pressão

O PEBD é um dos materiais plásticos mais difundidos, sintetizado comercialmente a temperaturas relativamente altas (180-300 °C) e a pressões muito altas (1000-3000 bar) por polimerização em massa via radical livre em etileno supercrítico. Um processo a alta pressão inclui três unidades básicas (Marano Jr, 1976): 1) a unidade de compressão; 2) o reator; e 3) o sistema de separação do produto.

Cp. II. Descrição do Processo de Polimerização de Etileno à Alta Pressão e Problemas Relevantes / Process Description of Polymerization of Ethylene at High Pressure and Relevant Problems

A polimerização é realizada em reatores tubulares ou em reatores agitados tipo autoclave, com único estágio ou múltiplos estágios, onde além do PEBD também pode ser produzido o EVA, copolímero formado por unidades de acetato de vinila (VA) e de etileno. Um fluxograma simplificado do processo HPPE é mostrado na Figura II.1.



Figura II.1. Fluxograma do processo de produção de polietileno a alta pressão (HPPE).

O etileno fresco, após a compressão preliminar, é combinado com o etileno recirculado e, opcionalmente, com um comonômero. Esta corrente é pressurizada até a pressão desejada para o reator, em um segundo estágio de compressão, e a polimerização dos monômeros é iniciada por adição de iniciadores de radical livre (por exemplo, peróxidos orgânicos). Dependendo das características do produto que se deseja obter, a reação pode ser realizada em meio homogêneo (Modo Um Fase), onde as espécies encontram-se solubilizados numa única fase reacional; ou em meio heterogêneo (Modo Duas Fases), onde as espécies formam dois meios reacionais que coexistem. O controle da temperatura é feito através da manipulação da vazão de iniciador. O peso molecular do polímero (Mw) é controlado por ajuste da temperatura e da pressão do reator e, opcionalmente, por adição de agentes modificadores de cadeia. Neste tipo de processo o etileno age tanto como reagente quanto como solvente, e como

o tempo de residência do reator é pequeno (30-90 s), a conversão de monômero é relativamente baixa, de 10 até 35% (no caso de reatores tubulares modernos).

A descarga do reator é despressurizada através de uma válvula redutora de pressão para aproximadamente 250 bar para permitir a separação do produto em relação ao etileno não reagido no separador de alta pressão (HPS, *High Pressure Separator*). O polímero fundido e o gás não reagido que saem da seção de reação são separados na seção de separação. Primeiro, o gás não reagido é separado por força gravitacional no HPS. O polímero vai para o fundo do vaso e o gás e as ceras (oligômeros) saem pelo topo, sendo que uma grande quantidade de gás é arrastada junto com o polímero para o fundo do separador. O gás não reagido e as ceras que sai pelo topo do vaso são resfriados e, após as ceras serem removidas, ele é reciclado para a sucção do compressor secundário, sendo então novamente comprimido para a seção de reação. As ceras são formadas no reator e aquelas com elevado peso molecular saem junto com o produto, contribuindo com a composição da distribuição de peso molecular (MWD, *Molecular Weight Distribution*).

A corrente de fundo do HPS, rica em polímero, é encaminhada para uma segunda etapa de separação, dessa vez a pressões próximas à pressão atmosférica, num separador de baixa pressão (LPS, *Low Pressure Separator*). A corrente de topo do LPS é enviada para a sucção do compressor primário e é recirculada para o reator, onde o etileno residual e comonômeros dissolvidos no polímero fundido podem ser opcionalmente retirados (*stripped*) em condições de vácuo. Após os separadores, o polímero segue para a extrusora, onde é granulado ("pelletizado"). As partículas são secas e estocadas em silos que são continuamente purgados com ar para extração de monômero residual. Há ainda peculiaridades nestas últimas etapas, em especial nos silos, que pode ser avaliado utilizando condições de equilíbrio sólido-vapor. Por eles não serem tratados nessa tese, detalhes da sua operação serão omitidos.

O processo de polimerização de etileno à alta pressão pode operar com reatores tubulares ou autoclave. Os reatores tubulares utilizados neste processo são constituídos por uma tubulação metálica em espiral com uma grande razão comprimento/diâmetro. O comprimento total desse reator está entre 500 e 2500 metros, enquanto seu diâmetro interno mede até 90 milímetros. O calor da reação é removido através das paredes do reator por um fluido refrigerante que passa pela jaqueta. Apenas cerca de metade do

calor de reação é normalmente removido através das paredes do reator. Isto resulta em uma operação não-isotérmica do reator. Em relação ao calor necessário para o processo, o reator é dividido em zonas, incluindo a zona de pré-aquecimento, a zona de reação e a zona de resfriamento. A conversão por passe, esperada com esta tecnologia, varia entre 20 e 35%, sendo produzidos polímeros com densidade variando entre 0,915 e 0,93 g/cm³ e o índice de fluidez varia na faixa de 0,1 a 150 g/10 min (Guerrieri, 2007). Um diagrama esquemático de um reator de PEBD tubular é mostrado na Figura II.2. Um reator comercial pode ser constituído de 3 a 5 zonas de reação e muitas zonas de resfriamento, e usualmente inclui vários pontos de alimentação de monômero, iniciador e agentes de transferência de cadeia. A temperatura e a vazão de cada corrente fria que entra no reator ajudam no seu resfriamento, sendo a temperatura controlada pela manipulação da vazão de iniciador. Etileno, iniciador de radical livre e solvente são injetados na entrada do reator, enquanto o agente de transferência de cadeia, e quantidades adicionais de etileno e iniciador, podem ser adicionados ao longo do comprimento do reator.



Figura II.2. Representação esquemática de um reator tubular com duas zonas
(Kiparissides *et al.*, 1993): (1) alimentação do reator; (2) corrente de resfriamento (*quenching*); (3) e (5) entradas do fluido refrigerante; (4) e (6) saídas do fluido refrigerante; e (7) alimentação de iniciador.

Por sua vez, os reatores tipo autoclave geralmente são constituídos por vasos agitados que operam sob condições de temperatura e pressão controladas. Esses reatores são usualmente vasos longos, com uma razão comprimento/diâmetro tão grande quanto 20/1, embora existam também em proporções 4/1. Em alguns casos eles são bem

Cp. II. Descrição do Processo de Polimerização de Etileno à Alta Pressão e Problemas Relevantes / Process Description of Polymerization of Ethylene at High Pressure and Relevant Problems

agitados, com um alto grau de imposição de direcionamento de fluxo, tendo forte relação com o perfil de temperatura e consumo de iniciador no reator, e consequentemente com algumas propriedades do polímero formado. O reator pode ser dividido em múltiplas zonas de reação (separadas fisicamente por chicanas ou pelo suporte do mancal), o que o caracteriza como um reator multi-zona. Condições de reação (temperatura, pressão, concentração de iniciador, entre outras) podem ser ajustadas separadamente em cada zona para fornecer polímeros com uma ampla faixa de peso molecular (Marano Jr, 1976). Um diagrama esquemático de um reator autoclave típico é mostrado na Figura II.3.



Figura II.3. Representação esquemática de um reator autoclave com três zonas
(Kiparissides *et al.*, 1993): (1) alimentação do reator; (3) corrente de resfriamento (*quenching*); e (2), (4) e (5) alimentação de iniciador.

II.3.Problemas Relevantes no Processo HPPE

Como dito, a depender das especificações desejadas para o produto, os reatores autoclave do processo HPPE podem operar em meio homogêneo (denominado aqui de Modo Uma Fase) ou meio heterogêneo (denominado aqui de Modo Duas Fases), onde coexistem duas fases líquidas. Alguns aspectos relevantes sobre esses modos de operação serão discutidos a seguir.

II.3.1. Modo Uma Fase

Em um reator autoclave agitado a reação de polimerização, que é exotérmica, é usualmente conduzida com o meio reacional como uma mistura homogênea (uma única fase). Essa condição é alcançada com a operação a pressões bastante acima da pressão mínima necessária para reação, o aumenta a estabilidade e melhora o controle de temperatura do reator. Por sua vez a operação à alta pressão demanda um maior consumo energético dos compressores.

A estabilidade da temperatura, previne a formação de materiais com ligações cruzadas (*crosslinked*), que aumentam com o aumento da temperatura O polímero com *crosslink* é uma rede polimérica de alto peso molecular, que em geral se inicia a partir da diminuição da pressão ou aumento da temperatura reacional. Ambas condições aumentam as taxas de reações de transferência, favorecendo a formação de moléculas com ramificações de cadeia longa (LCB, *Long Chain Branch*), uma das responsáveis pela formação do *crosslink*. A molécula com *crosslink* possui peso molecular maior do que o peso molecular médio do polímero onde ele está presente e é responsável pela formação de material plástico mais rígido ou vítreo, o que pode levar à produção de artefatos plásticos com pontos frágeis.

A polimerização de etileno a alta pressão tem alguns desafios em comum com a modelagem de outros sistemas, como cinética complexa e em paralelo, grande número de parâmetros desconhecidos, demanda por estimação de propriedades através de modelos termodinâmicos, entre outros. A modelagem em micro, meso e macroescala, envolvendo cinética, termodinâmica, fenômenos de transporte e balanços populacionais são aspectos comuns a grande parte das abordagens fenomenológicas de sistemas reacionais. Em se tratando de sistemas de polimerização, a busca por modelos rigorosos capazes de predizer propriedades morfológicas do polímero MWD pode demandar uma boa modelagem em todas essas escalas.

Embora modelos cinéticos e de mistura reacional para a polimerização de etileno em reatores autoclave a alta pressão já tenham sido bastante explorados em diversos trabalhos na literatura, propostas do seu uso para aplicação industrial ainda despertam interesse e têm servido de base para o desenvolvimento de controladores avançados (Salau *et al.*, 2009). Em sua grande maioria os trabalhos sobre a polimerização de

Cp. II. Descrição do Processo de Polimerização de Etileno à Alta Pressão e Problemas Relevantes / Process Description of Polymerization of Ethylene at High Pressure and Relevant Problems

etileno a alta pressão se concentram em aspectos macroscópicos e microscópicos. O ponto central dos trabalhos que envolvem aspectos macroscópicos é investigar padrões de agitação/mistura do reator (alguns destes trabalhos estão detalhados no Apêndice C) e o perfil de propriedades ao longo do reator. Já quando o interesse são aspectos microscópicos, são abordadas questões como esquemas cinéticos e cálculos de propriedades morfológicas (MWD, grau de ramificação, etc.)¹ e de uso final ou fundamentais (dureza, rigidez, brilho, resistências, etc.), cujo estabelecimento de correlações com as condições de operação é de grande interesse da ciência e da indústria.

Alguns trabalhos da literatura apresentam o ajuste das constantes cinéticas utilizando dados experimentais ou industriais necessários para posterior validação e teste dos modelos. Contudo, um ponto relevante é o fato de não haver uma concordância entre os pesquisadores, de modo que tais constantes podem variar em uma faixa bastante ampla. Embora a constatação de que algumas divergências seriam esperadas, pois as técnicas de medição utilizadas e os tipos de iniciação podem contribuir com a estimação das constantes e consequentemente com a variabilidade da taxa global (Zabisky et al., 1992), a magnitude das divergências observadas foi também ressaltada por Lorenzini et al. (1992) e por Zabisky et al. (1992). Uma ilustração desta divergência pode ser observada na taxa global de polimerização $(kp \cdot kt^{-1/2})$ utilizada por diferentes autores, conforme mostra a Figura II.4. Esta taxa e outras constantes cinéticas são ajustadas a partir de dados experimentais/industriais e estão relacionadas diretamente às propriedades morfológicas do polímero. Consequentemente ela também terá impacto em todas as outras constantes cinéticas que venham a ser estimadas no modelo. Assim, valores discrepantes para a taxa global de polimerização podem implicar em super ou subestimação das constantes cinéticas de outras reações, bem como podem indicar que ela esteja englobando efeitos de outras reações que não foram contempladas no modelo cinético.

¹ Industrialmente essas variáveis são controladas durante todo o processo produtivo de forma inferida a partir das medições em laboratório do MI (*Melt Index*, índice fluidez), densidade e SR (*Swell Ratio*, razão de inchamento).



Figura II.4 Taxa global de polimerização proposta por diferentes autores: Agrawal (1974); Chen (1976); Lee e Marano (1979); Donati *et al.* (1982); Feucht (1985);
Shirodkar e Tsien (1986); Brandolin *et al.* (1988); Chan *et al.* (1993); e Meimaroglou e Kiparissides (2010).

A inexistência de dados cinéticos exclusivos para cada reação faz com que o modelo cinético de polimerização tenha suas constantes estimadas, em geral, utilizando dados finais médios de propriedades morfológicas do polímero. Nesse caso, termina-se por ter amostras onde há a sobreposição de uma série de fenômenos ou onde não há exploração o suficiente no experimento, tal que se possa observar o efeito de cada reação no produto. Dessa forma, em sua maioria, as constantes cinéticas são estimadas em conjunto e isso termina por gerar modelos ponderados por pseudo-constantes. Em suma, mesmo modelos com grande número de parâmetros ajustáveis (p.e.: parâmetros de mistura, constantes cinéticas, entre outros) ainda não são capazes de descrever com qualidade todos os fenômenos do processo de polimerização e as propriedades do produto.

II.3.2. Modo Duas Fases

A despeito das vantagens operacionais da reação em uma fase, o interesse por produtos com características peculiares torna necessário se conduzir a polimerização na região de duas fases. Essa separação de fases é provocada tipicamente em reatores autoclave, através da diminuição da pressão reacional, o que promove a precipitação do polímero em duas fases líquidas em equilíbrio: uma fase rica em polímero (fase polímero ou fase pesada) e uma rica em monômero (fase monômero ou fase leve).

Reações de polimerização são em geral muito exotérmicas, o que implica em uma entalpia da reação (ΔH) com valor negativo alto. Além disso, a entropia da reação (ΔS) também é negativa e diminui com o decorrer da polimerização (o número de moléculas livres presentes no sistema diminui significativamente e elas tendem a um estado organizacional mais estável, o polímero). Em baixas temperaturas, portanto, há a predominância da entalpia sobre o termo $T\Delta S$ o que torna a energia livre de Gibbs (ΔG) negativa [Eq. (II.1)], indicando que a reação será espontânea.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \tag{II.1}$$

Já a elevação da temperatura faz o ΔG tender a zero, ponto conhecido como temperatura teto (*ceiling temperature*), a partir do qual qualquer aumento da temperatura tornará a reação de propagação reversível. Este valor teto depende do tipo de monômero e é, geralmente, maior do que 200 °C (Fernandes e Lona, 2004) (para PEBD, esse valor é superior à 340 °C). Embora a Eq. (II.1) analise a espontaneidade ou não da reação, ela pode ser aplicada na avaliação da estabilidade de soluções e das condições para que haja separação de fases. Detalhes sobre esse tratamento serão apresentados mais adiante, no Capítulo III.

Sabe-se que o PEBD produzido em condições heterogêneas (Modo Duas Fases) difere significativamente do polímero produzido em condições homogêneas. Ele apresenta propriedades de filme superiores, devido à estreita MWD e menor quantidade de LCB, além de adquirir um melhor equilíbrio entre propriedades mecânicas e óticas (Bogdanovic e Srdanovic, 1986), o que explica melhorias tais como: maior resistência ao impacto, à tensão e ao rasgo, maior elongação, entre outras.

Na hipótese de haver reação em ambas as fases, ainda que sejam formadas moléculas de polímero com alto peso molecular na fase monômero, considerando as restrições estabelecidas pelo equilíbrio de fases, elas não permaneceriam nesta fase monômero. Se essas moléculas de polímero migram para a fase polímero, elas poderiam voltar a reagir e formar algumas moléculas de polímero. Porém, estas características semelhantes ao produzido originalmente na fase polímero. Porém, estas características não são observadas no produto final, o que pode ser explicado por duas hipóteses distintas e excludentes: i) o reator não atingiu o equilíbrio termodinâmico, portanto a cinética das reações em cada fase é limitada por taxas de difusão das espécies em cada fase; ou ii) o reator atingiu o equilíbrio termodinâmico, mas moléculas de polímero que migraram para fase polímero pouco influenciam as reações de transferência nesta fase e, portanto, parte delas permanece com baixo grau de LCB e influenciam pouco a MWD.

A determinação do estado da mistura reacional (uma ou duas fases) é relevante, pois é um dos fatores que define a cinética de polimerização e, portanto, a estrutura do polímero e suas propriedades de uso final (Chan *et al.*, 1993; Ohshima e Tanigaki, 2000). Nesta tese o problema será tratado conforme a segunda hipótese. Para ambas as hipóteses, a condição de equilíbrio de fases serve como norteador do modelo cinético, e para ambas, o ajuste do modelo será feito através da estimação das taxas de reação. Assim como acontece com o polímero, a existência das outras espécies no meio reacional também influencia a separação de fases. O problema se torna assim mais complexo, já que essa distribuição de espécies entre as fases deve ser capaz de explicar as propriedades do produto a partir da cinética, mas sujeita ao princípio da conservação de massa das espécies e ao equilíbrio termodinâmico.

Além da operação em Modo Duas Fases ampliar o espectro de produtos gerados na tecnologia HPPE, ela também tem a vantagem de ser uma condição de reação que demanda menor consumo energético dos compressores. Por outro lado, essa separação tem algumas implicações negativas para o processo e para a qualidade do produto final. Um desses problemas é que esse modo operacional requer um maior consumo de iniciador (Constantin e Machon, 1978). Além disso, as reações de *crosslink*, favorecidas na fase polímero, promovem a formação de pequenas quantidades de resinas de

altíssimo peso molecular, denominada de migrogel², que é intensificada pelo controle difusional. Os microgéis (*micropellets*) são imperfeições que podem ser vistas a olho nu (diâmetro de cerca de 0,2 mm) na forma de minúsculos pontos brancos nas aplicações de filme. Os microgéis são responsáveis por alterações estéticas no filme, não havendo nenhuma implicação na resistência do produto, mesmo para aplicações de filme com espessura bastante fina (inferior a 10 µm).

A alta viscosidade da fase polímero torna difícil a mobilidade dos radicais, em contraponto à mobilidade do monômero que, por ser menor, tem maior difusividade no meio reacional. Isso resulta num rápido aumento da razão entre as reações de propagação e terminação, que resulta no aumento da conversão do monômero e o aumento significativo do peso molecular do polímero (efeito de Trommsdorff ou autoaceleração). Assim se dá o controle difusional, fenômeno reconhecidamente presente nas reações de polimerização, que ocorre tanto em ambos os Modos operacionais. Já é bem estabelecido que a alta concentração de polímero no meio reacional dificulta a mobilidade das moléculas e a permeabilidade dos radicais livres e monômeros. Nestes casos, essa alta concentração de polímero acontece apenas nas últimas zonas dos reatores neste processo de produção de PEBD, onde a conversão global está entre 20 e 30%³. Por outro lado, na reação em duas fases esse efeito pode acontecer ao longo de todo o reator, mesmo em zonas de baixa conversão, uma vez que a concentração de polímero nas fases é definida pelo equilíbrio termodinâmico, havendo sempre uma região com alta concentração de polímero (facilmente superior a 15%) e outra onde sua presença é escassa (tendendo a zero), mesmo que a concentração global de polímero seja baixa.

² Os microgéis são solúveis nos mesmos solventes que dissolvem o PEDB. O seu reprocessamento em extrusoras de alta taxa de cisalhamento, como extrusoras de rosca duplo, e "repelletização", reduzem significativamente a sua presença na resina. Isso dá indícios que os microgéis são constituídos de resinas de altíssimo peso molecular (mas que mantém suas propriedades termoplásticas) ao invés de resinas oriundas de reticulação do PEBD.

³ Nessa condição há a possibilidade da formação de géis (polímeros de alto peso molecular oriundo da reticulação de PEBD que ocorrem em regiões estagnadas do processo e a altas temperaturas). Eles têm características termorrígidas e são insolúveis nos mesmos solventes do PEBD. Sua presença pode ser desejada, quando demandada resina com alto ponto de fusão, como na aplicação para revestimento de cabos e fios. Por vezes também pode ser considerado um defeito, formando pontos frágeis, como na aplicação em resinas de sopro.

Cp. II. Descrição do Processo de Polimerização de Etileno à Alta Pressão e Problemas Relevantes / Process Description of Polymerization of Ethylene at High Pressure and Relevant Problems

De acordo com Chan *et al.* (1993), a alta viscosidade da fase polímero e a deposição de sujeira (aumento da quantidade de fuligem, possivelmente formada na fase monômero) nas paredes do reator podem dificultar o controle da temperatura reacional, uma vez que ambos dificultam a transferência de calor (que já é baixa por conta do material plástico do meio reacional e da grande espessura da parede do reator). Assim, a formação de pontos quentes, combinada com a alta exotermicidade da reação de polimerização, pode culminar na iniciação da reação de decomposição explosiva. Contudo, nenhum desses acontecimentos são observados na planta avaliada nesta tese. Além disso, pelo fato dos reatores autoclave deste processo serem essencialmente adiabáticos, nenhuma das questões apontadas teriam efeito no controle de temperatura.

Outro exemplo de uma transição de fase indesejável pode ocorrer em reatores tubulares à alta pressão. Neles a precipitação e deposição do polímero provocada pelo resfriamento da mistura reacional (devido à transferência de calor pelas paredes do reator) favorece a deposição de um filme de polímero nas paredes internas do reator, dificultando a troca térmica e o controle de temperatura. Neste caso, o equilíbrio de fases se dá nesta camada limite.

Outras questões relacionadas à separação de fases permanecem ainda relevantes. Em especial, se tratando da separação de fases em sistemas poliméricos a alta pressão algumas questões não são completamente contempladas na literatura, tais como: i) indisponibilidade de modelo termodinâmico preciso para descrição do equilíbrio de fases para polímeros, em especial os muito polidispersos ou com alto grau de ramificação⁴; ii) modelagem do efeito de propriedades morfológicas do polímero em decorrência da separação de fases; iii) modelagem ou ajuste adequado dos parâmetros de mistura dos modelos termodinâmicos; e iv) escassez de dados experimentais.

II.3.3. Efeito Joule-Thomson

Um terceiro problema relevante a ser avaliado no processo HPPE é o aumento abrupto da temperatura da corrente de descarga do reator após a sua descompressão

⁴ Embora haja uma quantidade significativa de modelos termodinâmicos capazes de descrever o equilíbrio com boa qualidade em parte do diagrama de fases, na região de alta concentração de polímero quanto maior a polidispersão ou o grau de ramificação do polímero, maior o afastamento entre os dados experimentais e o modelo.

provocada pela válvula redutora de pressão. A descompressão abrupta desta corrente é necessária para que ocorra a separação entre o polímero e o etileno no HPS. Esse efeito corresponde ao aumento (alguns processos sofrem diminuição) da temperatura de um fluido devido a uma expansão adiabática sem a realização de trabalho externo, portanto isentálpica, denominado de efeito Joule-Thomson.

Na operação, esse aumento da temperatura traz a necessidade de um resfriamento adequado na mistura antes de sua entrada no HPS, sob o risco de favorecer a solubilidade de ceras na fase leve (Folie e Radosz, 1995), reduzindo em médio prazo a capacidade do compressor e dos trocadores de calor. Outro problema típico de consequências muito graves também ocorre na produção do EVA. Neste caso, o aumento de temperatura devido à brusca redução de pressão promovida pela válvula provoca a formação de ácido acético a partir da degradação térmica do poliacetato de vinila presente no EVA, o que acontece na faixa de temperaturas entre 250 e 400 °C. Por outro lado, neste processo o PEBD não chega a sofrer degradação, uma vez que é mais estável e começa a se degradar acima de 400 °C com quebra de ligações C-C e reticulação, formando muito poucos produtos voláteis (Paoli, 2008).

A formação de ácido acético traz dois grandes agravantes operacionais. Primeiro, o ácido acético contido no reciclo da corrente de topo do HPS para o reator pode provocar pontos de corrosão nas linhas e equipamentos da planta, além de promover risco de explosão quando em contato com o catalisador⁵. Segundo, se a concentração do ácido formado for alta, a equipe de operação evita o reciclo para o reator para preservar a integridade da planta, fazendo a purga do ácido (e consequentemente do monômero) para ser descartado como resíduo. Assim, em qualquer das situações a presença de ácido implica em perda financeira. Portanto, a estimação e o monitoramento da quantidade de ácido formado é um fator crucial para o aumento da rentabilidade do processo.

⁵ Na produção de EVA a descarga do reator é uma mistura composta por EVA, VA e etileno. Como a quantidade do ácido formado é baixa o suficiente para não justificar o investimento em equipamentos específicos para sua remoção, ele permanece no sistema até alcançar uma concentração de segurança que demanda a sua purga.

II.3.4. Vasos Separadores: HPS e LPS

Os vasos separadores HPS e LPS representam etapas importantes não só para a purificação do produto, mas também na recuperação e recompressão do etileno não reagido. Embora seja conceitualmente simples de se entender, esse sistema é de operação bastante restrita e de modelagem complexa.

A operação desses equipamentos pode ser considerada como restrita por limites econômicos e de projeto, não permitindo ampla variação das suas condições operacionais, o que, em outras palavras, torna a operação dos vasos pouco flexível. Além disso, esta área de separação/recuperação de monômero A busca por condições operacionais menos dispendiosas induz a busca por condições de temperatura e pressão mais amenas. Além de favorecer a separação entre o etileno não reagido e o polietileno, essas condições representam um menor custo energético do equipamento. Por outro lado, a redução da pressão de operação dos separadores teria impacto direto no sistema de compressão primário e secundário, onde o gás reciclado não deve estar abaixo de pressão mínima de sucção do compressor. Isso provocaria maior gasto energético para manter a alta pressão do reator. Assim, a observação desse problema em si já mostra que a determinação dessas condições operacionais de separação se torna um problema de otimização.

Para que este problema se torna mais realístico e complexo, a MWD do polímero, incluindo as ceras, deve considerada para fins de cálculo do equilíbrio de fases. As ceras de menor peso molecular são altamente solúveis no etileno (ou fase rica em monômero) e são removidas no topo do HPS. Isoladas elas não possuem valor comercial significativo, e sua presença em alguns equipamentos ou na resina, podem gerar perdas econômicas no processo.

Se por um lado há vantagens energéticas em operar com o HPS em pressões elevadas, a alta pressão aumenta a solubilidade da cera na fase rica em monômero, favorecendo a saída de cera pelo topo. Essa condição também aumenta a solubilidade de etileno no polímero (ou fase rica em polímero), o que favorece a sua saída junto com o produto. A presença de cera na linha é algo bastante preocupante. Ela pode provocar a redução da produtividade no reator devido a sua deposição nos tubos dos trocadores de calor existentes no sistema de abatimento de ceras do reciclo de alta pressão. Estes trocadores influenciam diretamente na temperatura e na pressão de sucção do Cp. II. Descrição do Processo de Polimerização de Etileno à Alta Pressão e Problemas Relevantes / Process Description of Polymerization of Ethylene at High Pressure and Relevant Problems

compressor, e consequentemente na sua razão de compressão. Quanto maior a temperatura e menor a pressão de sucção, menor sua razão de compressão e maior é a perda de produtividade. Em algumas tecnologias de HPPE, para reduzir as perdas em função da menor eficiência dos trocadores, é realizada uma operação periódica de limpeza dos trocadores utilizando vapor d'água. Embora essa operação vise evitar a perda de produtividade no reator, os períodos de limpeza implicam na redução pontual da produtividade devido ao aumento da temperatura do etileno de reciclo (o que implica na redução da sua densidade), representando perda significativa ao final de um ano (Lopes *et al.*, 2009). Em situações mais críticas, o mau funcionamento do sistema de abatimento de ceras pode permitir que elas atinjam o sistema de compressão, danificando-o e obrigando a parada da planta.

Já a presença de ceras no polímero pode trazer outros problemas. Em algumas aplicações a sua presença na resina produz efeitos indesejáveis como, por exemplo, geração de fumaça durante o processamento de resinas a temperaturas em torno de 340°C. Além disso, resinas com ceras podem deteriorar as propriedades organolépticas importantes quando usas para embalagem de alimentos, como gosto e cheiro.

Ou seja, para uma análise mais realista, essas restrições também devem ser impostas na formulação do problema de otimização. Como não há monitoramento em linha da presença de ceras, nem rotina de coleta de amostras na planta, a disponibilidade de modelos se faz ainda mais relevante. Contudo, também se faz necessário um modelo termodinâmico mais rigoroso e verificado, capaz de quantificar as ceras nas fases em equilíbrio, de forma que ele seja capaz de determinar as condições ótimas de operação. Conforme proposto por Folie e Radosz (1995), a pressão deve ser alta o suficiente para reduzir os custos de recompressão de etileno, mas baixa o suficiente para reduzir a solubilidade de ceras na fase rica em monômero e a solubilidade de monômero na fase rica em polímero (maximização da separação). Mesmo estando em condições bem mais amenas que as do reator, mais uma vez revelam-se aqui as mesmas dificuldades já apresentadas anteriormente, onde a disponibilidade de um bom modelo termodinâmico para descrição de sistemas poliméricos a alta pressão termina sendo um limitador.

II.4.Conclusões

O conhecimento dos fenômenos no meio reacional e sua modelagem têm o potencial de quantificar seus efeitos positivos e negativos nas propriedades dos produtos formados e otimizar condições de processo, esteja ele em Modo Uma Fase ou Modo Duas Fases. O limite entre manter o meio reacional homogêneo (Modo Uma fase) ou heterogêneo (Modo Duas Fases) precisa ser bem definido. Saber exatamente que condições de temperatura-pressão-composição provocam a separação de fases é fundamental para propor um modelo que abarque aspectos termodinâmicos (equilíbrio de fases) e cinéticos, que auxilie na definição das condições operacionais para a fabricação dos produtos desejados. No Modo Duas Fases é fundamental se quantificar as composições, principalmente de monômero e polímero, em ambas as fases durante a polimerização, porque as taxas de polimerização em cada fase dependem das suas respectivas concentrações de espécies.

Desde a etapa de reação até a separação, existem inúmeros aspectos bastante peculiares e de modelagem consideravelmente complexa no processo HPPE, como introduzido neste capítulo. A descrição de tantos fenômenos e a validação de seus modelos requer informações que nem sempre estão disponíveis, seja pela alta velocidade ou complexidade das reações ou pela inexistência do monitoramento na indústria de propriedades importantes como a distribuição de peso molecular do polímero e das ceras. Dentre os vários fenômenos observados no processo de polimerização HPPE, algumas dessas questões serão tratadas em duas partes nos próximos capítulos:

> Investigação da separação de fases: equilíbrio líquido-líquido e líquidovapor.

A investigação da separação em duas fases líquidas no reator por si só já possibilita inúmeras investigações, em especial por conta da complexidade física do sistema e de solução numérica do sistema de equações formado. Além disso, nesta tese também é apresentada uma abordagem para descrição do equilíbrio líquido-vapor onde o parâmetro de interação binária do modelo termodinâmico é dependente da fase descrita. Nesta parte, são avaliados:

- (a) Algoritmo para solução numérica do problema do equilíbrio líquidolíquido em sistemas poliméricos;
- (b) Análise qualitativa do efeito da separação de fases no comportamento do processo e de propriedades morfológicas do polímero produzido nos reatores de polimerização autoclave do HPPE;
- (c) Análise e modelagem de parâmetro de interação binária da equação PC-SAFT na descrição do sistema PEDB/etileno utilizando redes neurais artificiais;
- (d) Proposta para modelagem dos vasos separadores (tipo *flash*) do sistema etileno/ PEDB considerando o parâmetro interação binária da equação de estado dependente da fase.
- 2. Efeito Joule-Thomson da descarga do reator.

Questão pertinente e pouco discutida na literatura, quando se trata de sistemas poliméricos, o efeito Joule-Thomson tem importante participação no processo HPPE, sendo observado na elevação substancial da temperatura do fluido descarregado do reator, que pode resultar na redução da carga do reator até culminar na parada da planta por decomposição explosiva no reator. Mais do que isso, um modelo confiável para a formação de ácido acético em decorrência da degradação térmica do EVA se torna uma ferramenta importante para a tomada de decisão para engenharia de processos e produção.

Além disso, alguns apêndices trazem uma revisão da cinética de polimerização e modelos de mistura propostos na literatura. A investigação tanto da cinética de polimerização quanto dos modelos de mistura em reatores autoclave são relevantes para construção de modelos rigorosos que permitam a predição de variáveis e propriedades que têm relação direta com a separação de fases, tais como: perfil de temperatura, pressão, composição do meio reacional. Além disso, é possível também predizer propriedades morfológicas do polímero, tais como: pesos moleculares, polidispersão, grau de polimerização, entre outros. Assim, esses estudos podem servir como subsídios para a continuação da investigação do acoplamento dos modelos cinéticos e termodinâmicos.

II.5. Conclusions

The knowledge of the phenomena in the reaction medium and its modeling have the potential to quantify their positive and negative effects on the properties of the product formed and to optimize process conditions, whether in One Phase Mode or two phases. The boundary between maintaining the reactive medium in homogeneous (One Phase Mode) or heterogeneous (Two Phases Mode) mode must be well defined. Knowing exactly what temperature-pressure-composition conditions provoke the phase separation is fundamental to propose a model that encompasses thermodynamic (phase equilibrium) and kinetic aspects, which helps in the definition of the operational conditions for the manufacture of the desired products. In Two Phases Mode, it is essential to quantify the compositions, mainly of monomer and polymer, in both phases during the polymerization, because the polymerization rates in each phase depend on their respective concentrations of species

From the reaction stage to the separation, there are a number of very peculiar aspects and a very complex modeling in the HPPE process, as introduced in this chapter. The description of so many phenomena and the validation of their models require information that is not always available, either due to the high speed or complexity of the reactions or the lack of monitoring of important properties such as molecular weight distribution of the polymer and waxes. Among the various phenomena observed in the HPPE polymerization process, some of these issues will be dealt with in two parts in the following chapters:

1. Investigation of phase separation: liquid-liquid and liquid-vapor equilibrium.

The investigation of the separation in two liquid phases in the reactor by itself already allows numerous investigations, especially due to the physical complexity of the system and the numerical solution of the system of equations formed. In addition, an approach is also presented here to describe the liquid-vapor equilibrium where the binary interaction parameter of the thermodynamic model is dependent on the described phase. In this section, we evaluate:

- a) Algorithm for numerical solution of the liquid-liquid equilibrium problem in polymer systems;
- b) Qualitative analysis of the effect of phase separation on the behavior of the process and morphological properties of the polymer produced in HPPE autoclave polymerization reactors;
- c) Analysis and modeling of the binary interaction parameter of the PC-SAFT equation in the PEDB / ethylene system description using artificial neural network;
- d) Proposal for modeling the separating vessels (flash type) of the ethylene/LDPE system considering the parameter binary interaction of the phase dependent state equation.
- 2. Joule-Thomson effect of reactor discharge.

Relevant issue but poorly discussed in the literature, when it comes to polymer systems, the Joule-Thomson effect has an important participation in the HPPE process, and it is observed in the substantial elevation of the temperature of the fluid discharged from the reactor, which can result in reduction of reactor load up to culminate in the plant shutdown by explosive decomposition in the reactor. More than this, a reliable model for the formation of acetic acid due to the thermal degradation of EVA becomes an important tool for decision making for process and production engineering.

In addition, some appendices provide a review of polymerization kinetics and mixing models proposed in the literature. The investigation of both the polymerization kinetics and the mixing models in autoclave reactors are relevant for the construction of rigorous models that allow the prediction of variables and properties that are directly Cp. II. Descrição do Processo de Polimerização de Etileno à Alta Pressão e Problemas Relevantes / Process Description of Polymerization of Ethylene at High Pressure and Relevant Problems

related to phase separation, such as temperature, pressure, composition the reaction mixture. In addition, it is also possible to predict morphological properties of the polymer, such as: molecular weights, polydispersity, degree of polymerization, among others. Thus, these studies can serve as subsidies for continuation of the investigation of coupling of kinetic and thermodynamic models.

II.6. Referências

- Agrawal, S. C., Use of Function Space Methods for the Analysis of Tubular Reactors with Axial Mixing, Ph.D. Thesis, Polytechnic Institute of New York, Brooklyn, 1974.
- Bogdanovic, V.; Srdanovic, J; Differences Between Low Density Polyethylene Synthesized at Homogeneous and Heterogeneous Reaction Condition, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 31, p. 1143-1145, 1986.
- Brandolin, A.; Capiati, N. J.; Farber, J. N.; Valles, E. M. Mathematical Model for Highpressure Tubular Reactor for Ethylene Polymerization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.27, p. 784-790, 1988.
- Chan, W-M; Gloor, P. E.; Hamielec, A. E.; A kinetic Model for Olefin polymerization in High-Pressure Autoclave Reactors, *AIChe Journal*, v 39, nº 1, p. 111-126, 1993.
- Chen, C. H.; Vermeychuk, J. G.; Howell, J. A.; Ehrlich, P. Computer model for tubular high-pressure polyethylene reactors, *AIChe Journal*, v. 22(3), p. 463-471, 1976.
- Constantin, E. Machon, J.P., High Pressure Radical Polymerization of Ethylene with Nitrogen, *Eur. Polym. J.*, v. 14, p. 703-708, 1978.
- Donati, G., Marini, L., Marziano, G., Mazzateri, C., Sampitano, M.; Langianni, E, Proc. 7th Int. Symp. Chem. React. Eng. Boston, p. 579-590, 1982.
- Fernandes, F.A.N.; Lona, L. Introdução à Modelagem de Sistemas De Polimerização,, São Carlos, SP: Editora Booklink, 2004.
- Feucht, P.; Tilger, B.; Luft, G. Prediction of Molar Mass Distribution, Number and Weight Average Degree of Polymerization and Branching of Low Density Polyethylene, *Chem. Eng. Sci.*, v. 40, p. 1935-1942, 1985.
- Guerrieri, Y. Modelagem e Simulação do Equilibrio de Fases em Plantas de Polietileno Utilizando a Equação de Estado PC-SAFT, *Dissertação de Mestrado, FEQ-UNICAMP*, 2007.

- Kleintjens, L. A.; Vand der Hagen, R.; Koningsveld, R. High Pressure Chemistry and Biochemistry; Eds.: Eldik, R. van; Jonas, J.; D. Reidel: Dordrecht, p. 157-197, 1987.
- Lee, K.H.; Marano, Free-Radical Polymerization: Sensitivity of Conversion and Molecular Weights to Reactor Conditions, Am. Chem. Sot. Symp., v.104, p. 221-251, 1979.
- Lopes, J. Batista; K.; Silveira, L.; Rocha, P. Separação Eteno-PEBD em Processos de Alta Pressão, CEPRO – Curso de Engenharia dos Processos Petroquímicos, Porto Alegre, Monografia de Especialização, Braskem/Unicamp, 2009.
- Lorenzini, P.; Pons, M.; Villermaux, J. Free-Radical Polymerization Engineering IV. Modeling Homogeneous Polymerization of Ethylene: Determination of Model Parameters and Final Adjustment of Kinetic Coefficients. *Chemical Engineering Science*, v.47, n 15/16, p. 3981-3988, 1992.
- Marano Jr., J. P., in Polymer Production Technology, Intensive Short Course (A.E. Hamielec, Ed.), citado por Kiparissiedes, C.; Verros, G.; MacGragor, J. F.; Mathematical Modeling, Optimization, and Quality Control of High-Pressure Ethylene Polymerization Reactors J.M.S. *Rev. Macromol. Chem. Phys*, C33(4), p. 437-527, 1993.
- Meimaroglou, D; Kiparissides C. A. Novel Stochastic Approach for the Prediction of the Exact Topological Characteristics and Rheological Properties of Highly-Branched Polymer Chains, *Macromolecules*, v. 43, p. 5820-5832, 2010.
- Ohshima, M.; Tanigaki, M., Quality Control of Polymer Production Process, *Journal of Process Control*, v. 10, p. 135-148, 2000.
- Paoli, M. A. Degradação e estabilização de polímeros. 2ª versão on-line Editada por João Carlos de Andrade, Chemkeys, Brasil, 2008.
- Salau, N. P. G.; Neumann, G. A.; Trierweiler, J. O.; Secchi, A. R. Multivariable Control Strategy based on Bifurcation Analysis of an Industrial gas-phase Polymerization Reactor. *Journal of Process Control*, v. 19, n. 3, p. 530-538, 2009.

Cp. II. Descrição do Processo de Polimerização de Etileno à Alta Pressão e Problemas Relevantes / Process Description of Polymerization of Ethylene at High Pressure and Relevant Problems

- Shirodkar, P. P.; Tsien, G. O. A Mathematical Model for the Production of Low Density Polyethylene in a Tubular Reactor, *Chem. Eng. Sci.* v.41(4), p. 1031-1038, 1986.
- Zabisky; R.C.M.; Chan, W.M.; Gloor, P.E. e Hamielec, A.E., A Kinetic Model for Olefin Polymerization in High-Pressure Tubular Reactors: a Review and Update. *Polymer*, v.33, 11, p. 2243-2261, 1992.

Capítulo III. Fundamentos 2da Modelagem Termodinâmica de Sistemas Poliméricos a Alta Pressão

"Mathematics is all well and good but Nature keeps dragging us around by the nose". Albert Einstein, to Hermann Weyl, 1923

Resumo

A complexidade da modelagem rigorosa de reações de polimerização varia conforme o tipo de efeito que se deseja avaliar e as características do sistema avaliado. Alguns processos podem ter a descrição das suas propriedades termodinâmicas feitas de forma bastante simplificada, por exemplo, limitando-se ao balanço de energia considerando constantes suas propriedades físico-químicas, enquanto para outros a sua modelagem detalhada é necessária para o sucesso do modelo. O objetivo deste capítulo é apresentar alguns conceitos fundamentais sobre termodinâmica de sistemas poliméricos a alta pressão, bem como fundamentos para sua modelagem utilizando equação de estado. Dada a grande variedade dos conceitos da termodinâmica de sistemas poliméricos, este capítulo se limita à apresentação de conceitos de interesse nesta tese: separação de fases e efeito Joule-Thomson. O conceito e as principais expressões da equação de estado PC-SAFT também são apresentados.

Palavras-chave: Termodinâmica; Sistemas Poliméricos; Separação de Fases; PC-SAFT.

Chapter III. Fundamentals of Thermodynamic Modeling of High Pressure Polymeric Systems

Abstract

The complexity of the rigorous modeling of polymerization reactions varies according to the type of effect to be evaluated and the characteristics of the evaluated system. Some processes may have the description of their thermodynamic properties considering very simplified way, for example, by limiting to the energy balance considering their physical-chemical properties constants, while for others their detailed modeling is necessary for the success of the model. The objective of this chapter is to present some fundamental concepts about thermodynamics of polymer systems at high pressure as well as to present fundamentals for their modeling using state equation. Given the broad variety of concepts about thermodynamics of polymer systems, this chapter is limited to the presentation of concepts of interest in this thesis: phase separation and Joule-Thomson effect. The concept and main expressions of the equation of state PC-SAFT are also presented.

Keywords: Thermodynamics; Polymeric Systems; Phase Separation; PC-SAFT.
III.1. Introdução

O processo de polimerização de etileno a alta pressão (HPPE, High Pressure Polyethylene) traz questões desafiadoras e com lacunas na literatura no que se refere a sua modelagem termodinâmica. A começar pelo próprio reator de polimerização, que pode ser operado em condições nas quais duas fases reacionais líquidas são formadas com o objetivo de produzir resinas com propriedades específicas. Embora a descrição e interpretação dos fenômenos observados nesse tipo de separação no sistema etileno/polietileno sejam bastante conhecidas, a sua modelagem termodinâmica ainda tem lacunas. Dentre elas estão a incapacidade dos modelos em descrever com qualidade o equilíbrio de fases com polímeros muito polidispersos ou com alto grau de ramificação. Poucos trabalhos tratam da separação de fases no meio reacional em condições supercríticas e poucos trabalhos apresentam casos de sucesso da aplicação desses modelos a dados industriais. O equilíbrio líquido-vapor também é um fenômeno importante, pois está presente em outras etapas do processo, como nos vasos separadores de alta e baixa pressão. Trabalhos sobre este tema são encontrados na literatura (Cheluget et al., 2002; Guerrieri, 2007; Costa et al., 2009). Uma peculiaridade bastante relevante referente à modelagem termodinâmica está na descrição do efeito Joule-Thomson (JT) observado na descompressão que ocorre na válvula da corrente de descarga do reator. Apenas alguns trabalhos são encontrados na literatura tratando de questões referentes ao efeito JT. Destes trabalhos, poucos o utilizam para analisar qualquer outro comportamento do processo ou para predição de propriedades termodinâmicas. De nosso conhecimento não foi encontrado nenhuma publicação onde seja realizado o cálculo do coeficiente de JT para sistemas poliméricos.

Neste contexto, o objetivo deste capítulo é apresentar detalhes relativos aos fenômenos termodinâmicos presentes no processo HPPE e sua modelagem, do reator aos vasos separadores, sendo apresentadas algumas características termodinâmicas de sistemas poliméricos, sua separação de fases e cálculo do coeficiente de Joule-Thomson em sistemas poliméricos. A fim de contextualizar o papel da modelagem termodinâmica nos sistemas poliméricos, a seção seguinte apresenta um panorama mais genérico da modelagem de tais sistemas.

III.2. Elementos de Modelagem de Polimerização

O primeiro requisito para a construção de modelos é o estabelecimento do seu propósito, e a partir daí se definir o rigor e o detalhamento necessários para atingir tal objetivo. Em seguida, no desenvolvimento do modelo, é necessário haver capacidade de representação matemática dos fenômenos envolvidos, utilizando simplificações conceituais de modo criterioso. Ou seja, deve-se ater à descrição dos fenômenos que são essenciais para uma boa representação qualitativa e quantitativa do processo, simplificando ou desprezando a descrição daquela cuja complexidade descritiva não se justifica em face do seu limitado impacto na representação do processo ou fenômeno.

Para polimerização de olefinas, é comum a demanda por modelos bastante detalhados, que incluam equações para a descrição morfológica do polímero formado, o que pode exigir uma abordagem nos três níveis de escala: micro, meso e macroscópico. Uma ilustração da hierarquia dos diferentes níveis de abordagem dos fenômenos presentes num sistema de polimerização está apresentada na Figura III.1.



Figura III.1. Hierarquia na modelagem de sistemas poliméricos.

Os níveis de escala são necessários para tornar viável o detalhamento na descrição e modelagem de diferentes fenômenos presentes no processo de polimerização. Embora a inexistência da modelagem de algum fenômeno presente nessas escalas não implique num modelo de baixa qualidade, possivelmente eles não

serão capazes de descrever algumas propriedades ou características do processo com precisão. Ao ocultar a modelagem de alguns fenômenos em um sistema complexo, os parâmetros dos modelos que descrevem esse sistema terminam englobando os efeitos decorrentes dos fenômenos não modelados. Esse tipo de simplificação pode ter efeitos de diferentes proporções (inclusive nulo) na predição de algumas variáveis ou na incerteza associada ao modelo. Caso os objetivos não sejam atendidos, o detalhamento do modelo deve ser revisto e ponderado pela qualidade na predição demandada e o grau de complexidade/dificuldade exigido para sua construção e resolução.

Os modelos desenvolvidos neste trabalho abordaram elementos da micro e da macro escala e alguns conceitos fundamentais da termodinâmica de polímeros serão apresentados a seguir. Elementos das modelagens cinética e de mistura podem ser encontrados nos Apêndices B e C.

III.3. Termodinâmica de Sistemas Poliméricos a Alta Pressão

No processo HPPE a necessidade de modelagem termodinâmica está fortemente presente em diversas etapas. Modelos termodinâmicos são necessários para determinação de propriedades do etileno puro e da eficiência dos compressores na carga da planta, na determinação de separação de fases no meio reacional, nos vasos separadores de alta e baixa pressão e nos silos de estocagem de polímero. A capacidade de descrição da separação de fases presente em algumas dessas etapas é fundamental para o seu dimensionamento, operação e otimização. Neste quesito, equilíbrios do tipo líquido-vapor, líquido-líquido e sólido-vapor podem ser facilmente encontrados. Detalhes sobre esses equilíbrios e sua presença no processo HPPE estão bem discutidos em Folie e Radosz (1995). A seguir serão apresentados alguns conceitos e termos muito comuns no equilíbrio de fases em sistemas poliméricos e que serão amplamente utilizados na apresentação dos resultados desta tese.

III.3.1. Fundamento da Termodinâmica de Sistemas Poliméricos

O comportamento de fases em soluções poliméricas depende fortemente das interações energéticas e da diferença de tamanho entre as moléculas de polímero e de solvente. É importante notar que ambos os efeitos sempre estão presentes, e que o

diagrama de fases resultante é função de qual efeito é predominante a uma determinada temperatura, pressão e composição da solução. Esses efeitos podem ser visualizados comumente em diagramas de fases pressão-composição (P-x), temperatura-composição (T-x) ou em diagramas mais complexos como pressão-temperatura-composição (P-T-x), alguns deles ilustrados na Figura III.2.



Figura III.2. Diagrama de fases *P-T-x* genérico para uma mistura polímero (monodisperso e amorfo) / solvente que apresenta local crítico U-LCST (Folie e Radosz, 1995).

Geralmente, em temperaturas próximas ao ponto crítico do solvente, a solução polimérica irá se separar como resultado da maior expansividade do solvente, quando comparada com a do polímero (comumente chamado de efeito de volume livre). Este tipo de transição de fases é conhecido como LCST (*Lower Critical Solution Temperature*, temperatura consoluta inferior) e é caracterizado pelo aumento da pressão de transição com o aumento da temperatura, isto é, $(\partial P/\partial T)_x > 0$. Estas transições podem ser atribuídas ao fato de que as diferenças entre o volume livre do polímero e do solvente são diminuídas com o aumento de pressão, fazendo com que eles se tornem mais "compatíveis". Para temperaturas baixas (o que é relativo, em função do solvente que está sendo utilizado), as diferenças entre as interações energéticas do polímero e do solvente resultam em uma solubilidade limitada. Este tipo de transição é conhecido como UCST (*Upper Critical Solution Temperature*, temperatura consoluta superior), e é caracterizado pela diminuição da pressão de transição com o aumento da temperatura, isto é, $(\partial P/\partial T)_x < 0$ (Folie e Radosz, 1995).

É possível ainda se observar na Figura III.2 que o aumento da pressão induz o sistema a se tornar míscivel, efeito do excesso de volume de mistura ser negativo (ΔV_{mist} < 0). Este fenômeno é ilustrado qualitativamente nas isotermas *P*-*x*, onde o máximo em cada isoterma é um ponto crítico, denominado UCSP (*Upper Critical Solution Pressure*, pressão consoluta superior). Estas isotermas têm forma similar para todas as temperaturas. As isobáricas *T*-*x*, por outro lado, mudam seu formato dependendo da pressão. Para pressões maiores (*P*₃), a área de imiscibilidade é contínua, com um máximo em UCST. Em pressões intermediárias (*P*₂), a imiscibilidade torna-se descontínua, com um máximo em UCST e um mínimo em LCST. Para pressões menores que a pressão crítica mínima (*P*₁), não existe mais um ponto crítico no diagrama *T*-*x* (forma de ampulheta) e, neste caso, existe uma faixa de composições onde o sistema é imiscível em todas as temperaturas (Folie e Radosz, 1995). Esse tipo de comportamento varia bastante de acordo com as características do polímero e do solvente que compõem o sistema, e por isso eles podem apresentar apenas a UCST, a LCST ou ambos (Kontogeorgis *et al.*, 1995).

III.3.2. Formas da Separação de Fases e Definições

O sistema polietileno/etileno se separa conforme uma UCST e seus diagramas de equilíbrio já estão bem discutidos na literatura. A Figura III.3 será utilizada de forma ilustrativa para apresentar alguns conceitos relativos a este tipo de diagrama de fases. Considere os caminhos ABCD e EFGH, que representam a passagem de um sistema da condição homogênea (uma fase) para a heterogênea (duas fases). Considerando um sistema polietileno/etileno na condição A, ele sofre redução de pressão até o ponto B, onde alcança a curva binodal e pode se observar o turvamento da solução. Essa redução pode conduzir a solução até o ponto C, onde alcança a curva espinodal, sem se separar em duas fases. Essa região compreendida entre os pontos B e C representa uma condição metaestável que a qualquer perturbação faz o sistema se separar em duas fases. Caso a pressão continue a ser reduzida até o ponto D, o sistema atinge uma região

instável e seguramente se separa em duas fases, em ambos os casos com composição definida pela curva binodal.



Figura III.3. *Cloud points* de isotermas para o sistema polietileno (monodisperso)/ etileno.

Em polímeros reais (polidispersos), a região em que se inicia a turbidez na solução sofre alterações, uma vez que ela é o efeito do conjunto das diferentes moléculas que compõem o polímero. Essa curva é composta por um conjunto de pontos denominados *cloud points*, que coincidem com a curva binodal quando se trata de um polímero estritamente monodisperso (Kiran e Sengers, 1993).

A redução da pressão da solução do ponto A até o ponto D provoca a sua separação formando uma nova fase mais densa que a solução em A. Essa curva à esquerda do ponto crítico, onde essa trajetória se localiza, é então denominada por alguns autores de *cloud point* pesado ou transição tipo ponto de orvalho (formação de fase mais densa). De forma análoga, a redução da pressão da solução de E até H irá

gerar a formação de uma nova fase, que é menos densa que a solução em E. Assim, a curva do lado direito do ponto crítico é citada por alguns autores como *cloud point* leve ou transição tipo ponto de bolha (formação de fase menos densa). Neste trabalho as regiões serão nomeadas pela maior ou menor presença de polímero, independente do tipo de transição. Sabendo que à esquerda do ponto crítico está a fase pobre em polímero, essa curva delimita a chamada fase monômero. De forma semelhante, o lado direito do ponto crítico é nomeado de fase polímero.

É sabido ainda que os *cloud points* dependem fortemente de características do solvente e de diversas outras características do polímero, como peso molecular, polidispersão, grau de ramificação, polaridade, entre outros. Uma boa discussão sobre o efeito de tais fatores no comportamento dos *cloud points* pode ser encontrada em Folie e Radosz (1995) e Krenz (2005).

III.3.2.1. Critérios para Separação de Fases

Para determinar se a solução permanecerá estável (uma única fase homogênea) a uma dada temperatura, pressão e composição global, é feita uma análise da contribuição da entalpia de mistura, ΔH_m , e da entropia de mistura, ΔS_m , a uma dada temperatura *T*. Para tal, a energia livre de Gibbs de mistura, ΔG_m , deve ser negativa [Eq. (III.1)] e mínima [Eq. (III.2)]:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m < 0 \tag{III.1}$$

$$\left(\partial^2 \Delta G_m / \partial x^2\right)_{T,P} > 0 \tag{III.2}$$

onde x é a fração molar dos componentes.

Sob o ponto de vista da solução polímero/ solvente formada no reator, e entendendo que soluções são mais diversificadas do que componentes puros, a entropia de mistura ΔS_m é inerentemente positiva, o que favorece a permanência em estado de solução. Já a magnitude e o sinal da entalpia de mistura ΔH_m são governados pelas

mudanças na energia intermolecular quando a solução é formada. Para sistemas com UCST, tem-se $\Delta H_m > 0$ (mistura endotérmica), sendo que esse valor é ainda maior quanto maior for a assimetria entre as espécies, como é o caso em estudo. Assim, para cadeias longas o ΔH_m se sobrepõe ao ΔS_m , implicando em $\Delta G_m > 0$. Assim, o sistema só viria a permanecer em solução homogênea a temperaturas altas o suficiente para o termo ΔS_m se sobrepor ao termo ΔH_m e resultar em ΔG_m negativo (Folie e Radosz, 1995). Ou seja, deve haver uma temperatura limite, definida como temperatura crítica, que apenas para valores abaixo dela pode haver separação, numa dada pressão e faixa de composição, mas que seguramente acima dela o fluido permanecerá como uma solução homogênea independente da composição.

A análise gráfica desta condição pode ser realizada através da Figura III.4. Podese observar que o ponto *b* representa uma menor energia livre de Gibbs do que o ponto *a*. Ele representa o mínimo valor da energia livre de Gibbs para uma dada temperatura, pressão e composição global fixas. Portanto a uma temperatura T_1 , um fluido com composição global x_1 se divide em duas fases líquidas com composições x'_1 e x''_1 , compondo a curva binodal, que separa as regiões de uma e duas fases. Percebe-se ainda que à temperatura T_1 a energia livre de Gibbs tem concavidade para baixo em parte da faixa de fração molar. Ou seja, há um ponto de máxima energia livre de Gibbs em parte da faixa de fração molar. Este é o indicativo de que a solução é instável e, portanto, irá se separar formando mais de uma fase naquela condição. Este critério de instabilidade da solução pode ser definido pela Eq. (III.3) (Prausnitz *et al.*, 1999):

$$\left(\partial^2 \Delta G_m / \partial x^2\right)_{T,P} < 0 \tag{III.3}$$

Cp. III. Fundamentos da Modelagem Termodinâmica de Sistemas Poliméricos a Alta Pressão / Fundamentals of Thermodynamic Modeling of High Pressure Polymeric Systems



Figura III.4. Energia livre de Gibbs molar de mistura e diagrama *T-x* de uma mistura a pressão constante [adaptado de Prausnitz *et al.* (1999)].

Os pontos de mudança da concavidade da energia livre de Gibbs $(\partial^2 \Delta G_m / \partial x^2)_{T,P} = 0$ definem composições instáveis e que compõem a curva espinodal. Essas composições são instáveis, e nesta condição o fluido irá se separar com composições x'_1 e x''_1 . O mecanismo de separação irá variar conforme a região onde se encontre o sistema, se na instável ou metaestável (Folie e Radosz, 1995).

Um critério análogo que também pode ser utilizado é a avalição do número de inflexões na curva de energia livre de Gibbs. Neste caso, para que haja separação de fases o critério assumido é que haja mais de uma inflexão. Seja um ou outro critério, eles nos permitem avaliar a transição de fases de uma solução homogênea. O aumento da temperatura para valores acima do ponto crítico $(T > T_c)$, que está ilustrado, por exemplo, pela curva à temperatura T_2 , nos permite observar que não há ponto de máxima energia livre de Gibbs (pelo outro critério, só há uma inflexão). Ou seja, nesta

Yuri Guerrieri, Tese D.Sc., PEI/UFBA - 2017

condição de temperatura e pressão não há formação de fases em toda a faixa de composição. Já a temperaturas abaixo da crítica $(T < T_c)$, como já discutido à temperatura T_1 , há a separação de fases por conta do atendimento dos critérios $(\partial^2 \Delta G_m / \partial x^2)_{T,P} < 0$.

Portanto, a diminuição do ΔS_m com o avanço da polimerização (o aumento da assimetria das moléculas diminui a entropia de mistura) (Kleintjens *et al.*, 1987) e a redução da temperatura favorecem a separação a mistura supercrítica em duas fases, e nesse caso a polimerização ocorre em um meio heterogêneo.

III.3.2.2. <u>Tie-line, Cloud Point e Shadow Curve</u>

O polímero é naturalmente constituído por um conjunto de moléculas de diferentes comprimentos de cadeia e diferentes pesos moleculares (quanto maior for a diferença entre as moléculas do polímero, mais polidisperso ele será). Assim, quando considerado um polímero real, um sistema solvente/ polímero é rigorosamente um sistema multicomponente constituído por um solvente e diversos polímeros. Para ilustrar o efeito da polidispersão no equilíbrio de fases, será discutido a seguir o equilíbrio de fases de um sistema ternário. Isto equivaleria, por exemplo, a representar um polímero polidisperso como sendo constituído por dois polímeros monodispersos (polímeros 1 e 2) de diferentes pesos moleculares (ou diferentes comprimentos de cadeia). Para a análise a seguir, serão considerados dois polímeros com comprimentos de cadeia relativos P_1 e P_2 , sendo P_2 maior do que P_1 . Como, em geral, a solubilidade de um polímero diminui com o aumento do comprimento da cadeia (ou peso molecular)⁶, haverá situações em que uma solução binária composta pelo polímero 2 e pelo solvente 0 sofre uma separação de fases quando submetida a uma temperatura T_1 . Porém, uma solução binária do polímero 1 e do solvente 0 permanece homogênea à mesma temperatura. A curva contínua $P_1'Q_1'Q_1''P_1''$ na Figura III.5 ilustra a curva binodal à temperatura T_1 , representando a separação de fases de uma mistura binária do

⁶ Detalhes sobre a diminuição da solubilidade de polímeros com o aumento do peso molecular estão tratados no Capítulo V desta tese, intitulado "A Simple Liquid-Liquid Flash Algorithm for Binary Polymer Solutions".

polímero 2 com o solvente 0. O círculo aberto na curva binodal e a curva tracejada que passa por ele representam o ponto crítico e a curva espinodal, respectivamente. Para algumas composições dentro da curva sólida, a uma temperatura T_1 , a solução se separa em duas fases. As fases coexistentes são marcadas por pares de pontos conectados pelas linhas de amarração ou *tie-lines* (representadas por linhas retas contínuas ou tracejadas), como P_1 ' e P_1 '', R_1 ' e R_1 '', Q_1 ' e Q_1 '', *etc.* Aqui a fase pobre em polímero (fase diluída ou fase monômero) é indicada com aspa simples e a fase rica em polímero (fase concentrada ou fase polímero) é indicada com aspa dupla. Como a temperatura aumenta de T_1 para T_2 e de T_2 para T_3 , a região limitada pela binodal encolhe, e eventualmente converge para um ponto que corresponde a um ponto crítico de um sistema binário composto pelo polímero 2 e pelo solvente 0. Acima da temperatura T_{2c} , onde esta convergência ocorre, o sistema ternário formará uma única fase, independente de qual seja a composição.



Figura III.5. Diagrama de fases de um sistema ternário (solvente 0 + polímero 1 + polímero 2) (Kurata, 1982): linhas curvas contínuas, binodais; linhas curvas tracejadas, espinodais; linhas retas contínuas e tracejadas, linhas de amarração (*tie-lines*); linhas ponto-traço, linhas de composição.

Ainda observando a Figura III.5, suponha que os polímeros 1 e 2 sejam homólogos e constituam uma mistura binária, cuja composição está representada pelo

ponto B. Considere ainda a diluição sucessiva desta mistura, com a adição do solvente 0. Por serem polímeros homólogos, essa mistura ainda pode ser considerada um sistema quase-binário (rigorosamente a solução é ternária). Esse é um tratamento comumente dado na modelagem termodinâmica de polímeros polidispersos. O processo segue a linha reta que conecta B ao vértice 0, definindo o segmento 0B (linha de composição). Se as frações volumétricas de polímero (ϕ_p) nos pontos de intersecção da linha de composição 0B com as curvas binodais são representadas graficamente em relação a T, para as respectivas binodais, obtém-se um comportamento indicado pela linha contínua P1' P2' P3' C Q1" na Figura III.6. Esta linha é uma seção de corte quase-binária da superfície binodal, e é chamada de curva de cloud point. Em relação à separação de fases, a solução representada pelo ponto P_1 ' na Figura III.6 não sofre separação de fase a T3 ou T2, mas torna-se turva quando é resfriada a T1. Entretanto, a fase polímero formada nesta separação não é a solução representada pelo ponto Q_1 " na Figura III.5, mas é aquela relacionada ao ponto P_1 ', através da linha de amarração, isto é, o ponto P_1 ". Portanto, a fase polímero coexistente não coincide com a curva de *cloud point*. A este respeito, a curva de cloud point é basicamente diferente daquela de uma solução binária.



Figura III.6. Diagrama de fases de uma solução ternária (solvente 0 + polímero 1 + polímero 2) [adaptado de Kurata (1982)]: linha contínua, curva de *cloud-point*; linha ponto-traço, *shadow curve*; C, ponto crítico.

Definindo os volumes das fases polímero e monômero como V" e V', respectivamente, a razão volumétrica das fases é definida conforme a Eq. (III.4):

$$R = \frac{V''}{V'} \tag{III.4}$$

A razão R é igual a 0 (zero) quando a solução P_1 ' começa a se separar em duas fases à temperatura T_1 (transição tipo ponto de orvalho). A fase que tem o maior volume no início da separação de fases é chamada de fase principal, e a fase separada correspondente é chamada de fase conjugada. Assim, quando a turbidez aparece no ponto P_1 ', a fase principal é dada pelo ponto P_1 ' e a fase conjugada é dada pelo ponto P_1 ". Por outro lado, quando a turbidez aparece no ponto Q_1 " (transição tipo ponto de bolha), R é infinito, pois o ponto Q_1 " representa a fase principal e o ponto Q_1 representa a fase conjugada. De forma resumida, a curva de cloud point representa a relação entre a temperatura e composição da fase principal, a uma dada pressão. A linha ponto-traço Q_1 ' $C P_3$ " P_2 " P_1 " na Figura III.5 mostra a relação entre a temperatura e a composição na fase conjugada. Esta curva é chamada de curva de sombreamento (shadow curve). Atualmente, é muito difícil se medir as shadow curves diretamente, porque o volume da fase conjugada é teoricamente zero (iminência da separação). Como mostrado na Figura III.6, a curva de *cloud point* e a *shadow curve* se interceptam no ponto crítico C. Na região à esquerda do ponto crítico C, a fase principal é a fase monômero, e à direita a fase principal é a fase polímero.

A temperatura limite (*threshold temperature*) é definida como a temperatura máxima da curva de *cloud point*. Ela é a temperatura na qual a curva binodal toca a linha de composição. A sua determinação pode ser feira de forma analítica (Kurata, 1982), mas isto não será apresentado aqui. Na Figura III.5 é possível ver que a temperatura T_3 é exatamente igual à *threshold temperature*, visto que é a máxima isoterma tocada pela linha de composição.

É possível usar a Figura III.5 para justificar o que acontece quando uma solução homogênea, de composição representada pelo ponto P_3 ', é resfriada gradativamente. À

temperatura T_3 aparece a fase conjugada, representada pelo ponto P_3 ". Resfriando-se ainda mais, a composição da fase principal muda para o ponto R_2 ' e a da fase conjugada muda para R_2 ". Os pontos R_2 ', P_3 ' e R_2 " são colineares, e formam uma linha de amarração (*tie line*). Estas mudanças na composição das fases coexistentes formam o par das curvas pontilhadas P_3 ' R_2 ' e P_3 " R_2 " na Figura III.6. Juntas elas constituem a curva de coexistência. Uma ramificação desta curva termina na curva de *cloud point*, e a outra termina na *shadow curve*.

III.3.2.3. Separação de Fases e Controle Difusional

Conforme apresentado no Capítulo II, sob certas condições operacionais o meio reacional se separa em duas fases. Uma das fases é constituída por quantidade significativa de polímero fundido (fase polímero) e a outra é constituída em grande parte por etileno supercrítico, praticamente inexistindo polímero (fase monômero). Conforme já descrito em diversos trabalhos na literatura (Gross e Sadowski, 2001; Krenz, 2005; Guerrieri, 2007), nestas condições de *P-T-x* estas duas fases líquidas coexistem em equilíbrio termodinâmico, e dessa forma esse sistema será tratado ao longo deste trabalho.

A grande diferença de composição entre as fases tem implicação direta nas taxas reacionais. A alta viscosidade da fase rica em polímero (decorrente da grande presença de polímero) se reflete fortemente nos seus aspectos cinéticos por conta da diminuição da mobilidade molecular nesta fase. Nela ocorrem reações de polimerização dominadas pela difusão translacional, que neste caso não tem relação necessária com a conversão do sistema (maiores detalhes estão no item B.11 do Apêndice B). Nessa condição, mesmo a baixas conversões a fase rica em polímero vai ser constituída por uma grande quantidade de polímero (definida pelo equilíbrio termodinâmico). Já na fase monômero, por conta da pequena quantidade de polímero (aproximadamente zero) disperso nesse meio reacional, não há limitações provocadas pela difusão translacional, devendo assim ser a própria reação química o único fator dominante⁷.

⁷ Embora as principais reações da polimerização se deem entre radicais e monômeros, a distribuição de radicais (micro ou macro) entre as fases não será tratada de forma termodinamicamente rigorosa. Ao longo desta tese a separação entre as fases será regida pelas condições de temperatura, pressão e composição de polímero e etileno, sendo a distribuição das demais espécies entre as fases definida

Cp. III. Fundamentos da Modelagem Termodinâmica de Sistemas Poliméricos a Alta Pressão / Fundamentals of Thermodynamic Modeling of High Pressure Polymeric Systems

Folie e Radosz (1995) apresentam uma discussão pormenorizada sobre questões conceituais relativas a diferentes tipos de separação de fases que acontecem em cada etapa no processo HPPE e seus efeitos na morfologia no polímero; porém não abordam nenhum aspecto cinético a esse respeito. Entre os poucos trabalhos na literatura que tratam da polimerização em duas fases, Chan *et al.* (1993) e Silva (2012) propuseram um modelo cinético considerando a separação de fases, contudo em ambos os casos foi utilizada uma abordagem termodinâmica bastante simplificada e as taxas de reação não consideraram a composição das fases como regentes do controle difusional, o que termina por subestimar fenômenos relevantes presentes no meio reacional. Além disso, dependendo da abordagem o modelo não será capaz de prever fenômenos como a formação de moléculas de polímero com altíssimo peso molecular e estruturas de *crosslink*, nem da deposição de sujeira no reator, fatos bastante característicos desse modo de operação.

III.3.3. Equação de Estado PC-SAFT

Um dos modelos mais difundidos para a descrição termodinâmica de sistemas poliméricos e construção dos diagramas de fase aqui apresentados, em especial a alta pressão, é a equação de estado PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*, teoria estatística de fluidos associativos com cadeia perturbada). Esse foi um dos resultados apontados por Guerrieri (2007) e Guerrieri *et al.* (2012) nas suas revisões de equações de estado aplicadas a polímeros. Nestes trabalhos os autores apresentaram uma revisão detalhada de diferentes teorias, regras de mistura e suas aplicações para descrição do equilíbrio de fases de diferentes soluções poliméricas. O sucesso do uso do modelo PC-SAFT na descrição de sistemas poliméricos quando comparado a outros modelos termodinâmicos é a justificativa para o seu uso nesta tese.

Desenvolvida por Gross e Sadowski (2000, 2001), a equação PC-SAFT é uma das muitas versões da equação SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*, teoria estatística de fluidos associativos), que foi proposta no final da década de 1980 e mais detalhada no início da década de 1990 (Chapman *et al.*, 1988, 1990; Huang e Radosz,

conforme algumas hipóteses simplificadoras. Maiores detalhes sobre essa abordagem estão apresentados no Apêndice B.

Cp. III. Fundamentos da Modelagem Termodinâmica de Sistemas Poliméricos a Alta Pressão / Fundamentals of Thermodynamic Modeling of High Pressure Polymeric Systems

1990, 1991). A equação PC-SAFT tem sido aplicada com excelentes resultados na descrição de sistemas poliméricos, diferente das outras equações anteriores a ela, que também surgiram tendo como base o modelo SAFT. Na maioria das versões, a melhoria da modelagem do equilíbrio de fases de sistemas poliméricos foi o desafio. Dentre algumas versões, Blas e Veja (1998) propuseram um modelo denominado soft-SAFT, que utiliza um fluido de Lennard-Jones como referência ao invés do fluido de esfera rígida. Esse modelo foi aplicado com sucesso para n-alcanos, 1-alcenos, 1-álcoois puros e misturas binárias e ternárias contendo alcanos. Posteriormente Pedrosa (2007) estendeu sua aplicação a sistemas poliméricos, porém não foi apresentada nenhuma melhoria estatística em relação ao modelo PC-SAFT, já então bastante difundido. Outra versão da equação SAFT foi a SAFT-VR (SAFT Variable Range) (Gil-Villegas et al., 1997; McCabe et al., 2001; Paricaud et al., 2004; Haslam et al., 2006). A SAFT-VR utiliza fluido de esfera rígida como referência e forças de atração entre os segmentos de cadeia descritos por potenciais atrativos de faixa variável (VR, variable range). Embora os trabalhos encontrados na literatura apresentem bons resultados para as aplicações propostas, não foram encontrados trabalhos sistemáticos da sua aplicação a sistemas poliméricos.

Dos modelos posteriores ao modelo PC-SAFT, o modelo denominado PC-SAFT Simplificado (sPC-SAFT) (von Solms *et al.*, 2003, 2006) não é precisamente uma nova equação de estado, mas sim uma simplificação da versão PC-SAFT original, tendo ambas os mesmos valores para os parâmetros de componente puro. A versão sPC-SAFT assume que todos os segmentos na mistura têm o mesmo diâmetro médio, restrito à condição de que a fração volumétrica calculada da mistura seja igual à fração volumétrica da mistura real. Essa versão mostrou ter resultados equivalentes ao modelo PC-SAFT original, com a vantagem de redução no tempo computacional, sendo essa redução mais pronunciada quando o modelo sPC-SAFT foi aplicado para fluidos não associativos do que para os associativos. O modelo sPC-SAFT foi aplicado para alguns poucos sistemas simples, de diferentes tipos de espécies químicas. Não foram encontrados na literatura outras aplicações relevantes do modelo sPC-SAFT.

Tihic *et al.* (2008, 2009) desenvolveram um modelo de contribuição de grupo para ser utilizado no modelo PC-SAFT, designado por (GC)PC-SAFT, e poder predizer seus parâmetros de componente puro. O método de contribuição de grupo para

estimação de parâmetros foi desenvolvido através do ajuste dos dados de pressão de vapor e densidade de 400 componentes de baixo peso molecular. Os dados necessários para calcular o equilíbrio de fase para polímeros utilizando este método de contribuição são a estrutura molecular do polímero em termos de grupos funcionais e um único parâmetro de interação para cálculos de mistura precisos. Os autores aplicaram os parâmetros de componente puro calculados pela (GC)PC-SAFT no modelo sPC-SAFT para a descrição do equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor para sistemas com hidrocarbonetos e polímeros, mostrando bons resultados. Essa é uma importante contribuição ao desenvolvimento do modelo PC-SAFT, visto que lhe permite alguma capacidade de predição em condições onde não for possível a determinação experimental dos parâmetros de componente puro.

Peters *et al.* (2012, 2013a) utilizaram a mesma filosofia de contribuição de grupos para estimativa de parâmetros de componente puro proposta por Tihic *et al.* (2008, 2009), porém definiram equações e grupamentos funcionais diferentes dos primeiros autores. Utilizando os mesmos grupos funcionais, Peters *et al.* (2013b) estenderam a estimação utilizando contribuição de grupo para os parâmetros binários k_{ij} . Uma regra semelhante à média geométrica presente na regra de mistura de Lorentz–Berthelot foi aplicada usando contribuição de grupos para uma ampla faixa de polímeros e solventes. Não foram encontrados trabalhos aplicando essa abordagem, contudo os resultados apresentados mostram-se promissores e ampliaram significativamente a aplicação do modelo PC-SAFT.

Outras informações sobre a aplicação do modelo PC-SAFT e algumas das suas versões podem ser encontradas em Guerrieri *et al.* (2012).

Na versão original da equação PC-SAFT, Gross e Sadowski (2000, 2001) desenvolveram o modelo com base na teoria da perturbação, propondo uma expressão para o termo de dispersão, para moléculas constituídas por cadeias. De acordo com a teoria da perturbação, as interações entre as moléculas podem ser divididas entre uma parte repulsiva e outra atrativa de um dado potencial intermolecular. Ela define que a energia livre de Helmholtz residual (A^{res}) pode ser escrita como o somatório de termos definidos como contribuição da energia de Helmholz de um sistema de referência (A^{ref}) e de perturbação (A^{pert}) . Nesse sistema de referência são consideradas apenas as contribuições de repulsão entre as moléculas. As interações de atração são tratadas como uma perturbação ao sistema e são representadas pelo termo A^{pert} . Tem-se então:

$$\frac{A^{res}}{N \cdot k \cdot T} = \frac{A^{ref}}{N \cdot k \cdot T} + \frac{A^{pert}}{N \cdot k \cdot T}$$
(III.5)

onde N é o número total de moléculas, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Diferentemente do modelo SAFT, que define como sistema de referência um fluido constituído por esferas rígidas (*hs*) (Prausnitz *et al.*, 1999), na busca de uma melhor descrição do comportamento de macromoléculas, o modelo PC-SAFT assume como sistema de referência a cadeia rígida (esfera rígida + cadeia) (*hc*). Contudo, assim como o modelo SAFT, o modelo PC-SAFT utiliza o modelo desenvolvido por Chapman *et al.* (1988) para o equacionamento dos termos de esfera rígida e cadeia, o que torna esses termos semelhantes para ambos os modelos⁸.

As forças atrativas representadas pelo termo de perturbação, por sua vez, são divididas em força de dispersão (*disp*) e forças devido à associação entre moléculas (*assoc*). Além disso, o termo de associação permite levar em conta explicitamente interações de associação, como ponte de hidrogênio e interações multi-polo (como forças dipolo-dipolo). Dessa forma, o modelo PC-SAFT busca robustez na sua concepção, com boas perspectivas de descrever muitos fluidos reais, incluindo polímeros e fluidos polares. A Eq. (III.5) pode então ser reescrita conforme a Eq. (III.6):

$$\frac{A^{res}}{N \cdot k \cdot T} = \frac{A^{hc}}{N \cdot k \cdot T} + \frac{A^{disp}}{N \cdot k \cdot T} + \frac{A^{assoc}}{N \cdot k \cdot T}$$
(III.6)

Utilizando o til (~) para indicar uma simplificação na escrita da variável, e o circunflexo (^) para indicar propriedades molares, tem-se:

⁸Neste quesito, a única diferença entre os modelos é que o modelo SAFT é expresso em termos do volume do segmento (v^{00}) dado em mL/mol, enquanto o modelo PC-SAFT é expresso em termos do diâmetro do segmento (σ) dado em Å.

$$\widetilde{a}^{res} = \frac{A^{res}}{N \cdot k \cdot T} = \widetilde{a}^{hc} + \widetilde{a}^{disp} + \widetilde{a}^{assoc}$$
(III.7)

$$\widetilde{a}^{res} = \frac{\widehat{a}^{res}}{R \cdot T} \tag{III.8}$$

onde R é a constante universal dos gases.

A definição da equação de estado PC-SAFT em termos da energia livre de Helmholtz molar é importante para a definição de propriedades termodinâmicas importantes como o potencial [Eq. (III.9)], necessário para definição do coeficiente de fugacidade do modelo PC-SAFT.

$$\frac{\mu_k^{res}(T,v)}{k \cdot T} = \tilde{a}^{res} + (Z-1) + \left(\frac{\partial \left[\tilde{a}^{res}\right]}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,xi\neq k} - \sum_{j=1}^{nc} \left[x_j \cdot \left(\frac{\partial \left[\tilde{a}^{res}\right]}{\partial x_j}\right)_{T,\rho,xi\neq j}\right]$$
(III.9)

Da mesma forma, ela também é importante para a definição da entalpia molar residual, \hat{h}^{res} , essencial na modelagem termodinâmica por estar presente em leis como o balanço de energia ou por servir de base para derivação de diversas expressões. Neste trabalho, em especial, a entalpia molar residual será utilizada no cálculo da variação de temperatura de estrangulamento devido ao efeito Joule-Thomson. Ela é obtida através da derivada da energia livre de Helmholtz com relação à temperatura, conforme indicado a Eq.(III.10) (Gross e Sadowski, 2001):

$$\frac{\hat{h}^{res}}{RT} = -T \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial T} \right)_{P,x_i} + Z - 1$$
(III.10)

A versão do modelo PC-SAFT para fluidos não associativos possui 3 parâmetros de componente puro, sendo eles: m (número de segmentos); σ (diâmetro do segmento);

e ε/k (parâmetro de energia de dispersão). Além disso, é sugerida a inserção de um parâmetro de interação binária k_{ij} como parâmetro de ajuste necessário para a descrição de misturas. Gross e Sadowski (2002a) recomendam como estimativa inicial o uso de $k_{ij} = 0$.

Identificar esses parâmetros de componente puro para polímeros é mais difícil do que a sua estimativa para compostos de cadeias curtas, pois para polímeros tais parâmetros apresentam maior grau de incerteza do que os estimados para substâncias voláteis ou com estrutura molecular pequena. Além disso, a própria estrutura morfológica da molécula de polímero, tais como peso molecular, grau de ramificação, entre outras características, requer valores diferentes de *m*. Metodologias com diferentes técnicas para a estimativa desses parâmetros podem ser encontradas na literatura (Dariva, 2000; Tumakaka *et al.*, 2002; Gross e Sadowski, 2002a,b; von Solms *et al.*, 2003).

Já a determinação do k_{ij} depende da disponibilidade de dados experimentais (em geral de equilíbrio de fases) para sua determinação. Especialmente para sistemas poliméricos, a modelagem de interações moleculares é uma tarefa complexa. Fenômenos significativos presentes em sistemas poliméricos, como mobilidade, rotação e vibração molecular, bem como os efeitos relacionados ao tamanho molecular e ao potencial de ionização, são fatores que influenciam significativamente as interações moleculares (Haslam *et al.*, 2006). Contemplar todos esses fenômenos num modelo termodinâmico ainda não é possível e potencialmente o tornaria bastante complexo. Dessa forma, os diversos efeitos presentes na interação intermolecular que não estejam contemplados no conceito do modelo termodinâmico são englobados no k_{ij} , único parâmetro de interação do modelo.

Mais recentemente uma abordagem proposta por Costa *et al.* (2013) (apresentado no corpo desta tese) considera que o parâmetro k_{ij} pode ser dependente da fase e aplicam esse conceito na descrição do equilíbrio de fases líquido-vapor de sistemas poliméricos, ajustando o modelo a dados industriais. Diferente da abordagem convencional (k_{ij} único para todas as fases), os autores consideram as diferentes interações presentes em cada fase e, portanto, consideram que cada fase pode ter os seus próprios k_{ij} . Eles mostraram que nesta abordagem é possível ter melhores resultados do que os obtidos pela abordagem convencional. Nesse trabalho foram estudados sistemas poliméricos em alta e baixa pressão, e foram analisados os diferentes fenômenos que afetam os valores de k_{ij} . Para tratar em mais detalhes a relevância e dependência do k_{ij} , além do trabalho de Costa *et al.* (2013), esta tese apresenta um trabalho com uma proposta para a estimativa do k_{ij} utilizando redes neuronais artificiais.

III.3.4. Efeito Joule-Thomson

Ao escoar no estado estacionário através de uma restrição ou *plug* poroso, de forma adiabática, sem a ação de trabalho mecânico e sem que haja reação química, alguns fluidos apresentam aumento ou diminuição da sua temperatura, fenômeno este denominado de Efeito Joule-Thomson. A expansão sofrida pelo fluido imediatamente após a passagem pela restrição (estrangulamento) promove mudança da sua temperatura, e isso depende não só da variação de pressão, mas também da natureza do fluido e das condições da expansão. A Figura III.7 ilustra o comportamento de um fluido escoando em uma tubulação ao passar por um dispositivo de estrangulamento.



Figura III.7. Representação do comportamento do fluido ao passar por um estrangulamento.

O fluido escoa do ponto de maior pressão (P_1) para o ponto de menor pressão (P_2), decorrente de uma brusca redução da pressão provocada por uma restrição física na tubulação. É possível se observar o perfil da pressão do fluido na entrada e na saída de uma restrição redutora de pressão, como uma válvula ou placa de orifício, onde há uma queda grande da pressão à jusante. Posteriormente, a pressão é retomada devido à expansão do fluido, porém ela estabiliza em um valor inferior à pressão original ($P_2 < P_1$). O estrangulamento de um fluido conduz a uma temperatura final diferente do valor inicial, dependendo da sua natureza, da temperatura antes do estrangulamento e da pressão antes e após o estrangulamento. Considerando que esse processo de estrangulamento acontece em regime estacionário, de forma adiabática e sem realização de trabalho, esta dependência permite a definição do coeficiente de Joule-Thomson μ_{JT} , como sendo a taxa de variação da temperatura T em relação à variação da pressão P em um processo a entalpia constante:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h \tag{III.11}$$

A Eq. (III.11) define que o sinal de μ_{JT} indica como a temperatura do fluido irá variar após o estrangulamento. Como $\partial P < 0$, se $\mu_{JT} > 0$, ocorre diminuição de temperatura $(T_2 < T_1)$, e se $\mu_{JT} < 0$, ocorre aumento da temperatura $(T_2 > T_1)$.

O processo de estrangulamento ocorre ao longo de uma curva a entalpia constante, no sentido de diminuição da pressão, o que significa que o processo ocorre da direita para a esquerda em um diagrama *P-T*, como ilustrado na Figura III.8. À medida que se avança ao longo de uma curva de entalpia constante, a altas pressões a temperatura aumenta (μ_{JT} <0), até a temperatura de inversão. A partir deste ponto, ou seja, para pressões de saída menores do que a pressão de inversão, a temperatura diminui com a diminuição da pressão, logo o fluido se resfria (μ_{JT} >0). O lugar geométrico das isentálpicas permite a construção da curva de inversão (μ_{JT} =0).

Cp. III. Fundamentos da Modelagem Termodinâmica de Sistemas Poliméricos a Alta Pressão / Fundamentals of Thermodynamic Modeling of High Pressure Polymeric Systems



Figura III.8. Curva isentálpica e de inversão genérica em diagrama P-T.

Por meio das relações termodinâmicas, obtém-se relações entre o coeficiente Joule-Thomson e propriedades que podem ser descritas por equações de estado, expressa em função do fator de compressibilidade (Z) (Van Ness e Abbott, 1982), conforme a Eq.(III.12):

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = \frac{1}{Cp} \cdot \frac{R \cdot T^2}{P} \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \tag{III.12}$$

Ela também pode ser expressa como (Smith et al., 2000):

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = \frac{1}{Cp} \cdot \left[T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v\right]$$
(III.13)

onde μ_{JT} é o coeficiente Joule-Thomson, e C_p é o calor específico isobárico real.

Industrialmente, mais relevante do que saber apenas o sinal do μ_{JT} , a determinação da temperatura de estrangulamento T_2 tem grande relevância para avaliações de processo e dimensionamento de equipamentos neste cenário. Utilizando o conceito de processo isentálpico aplicado no processo de estrangulamento, foi utilizada

assim a mesma estratégia de Leal (2012) e Pimentel *et al.* (2016) para determinação de T_2 usando o conceito de entalpia residual.

Detalhes desta aplicação estão apresentados nos Capítulos VIII e IX desta tese.

III.4. Conclusões

Neste capítulo foram apresentados alguns fundamentos da modelagem termodinâmica do processo de polimerização de etileno a alta pressão (HPPE). Embora questões fundamentais dos mecanismos de separação de fases já estejam bem definidas na literatura, elas foram tratadas neste capítulo a título de revisão e fundamentação teórica. Alguns desses conceitos são necessários para o entendimento dos fenômenos e características do processo, e serão utilizados nos capítulos seguintes, onde serão apresentados os resultados deste trabalho. Além disso, também foi apresentado o conceito da equação de estado PC-SAFT, principal modelo termodinâmico utilizado nesta tese, e suas equações para o cálculo do coeficiente de fugacidade e entalpia.

III.5. Conclusions

In this chapter we present some fundamentals of the thermodynamic modeling of the high-pressure ethylene polymerization process (HPPE). Although key issues of phase separation mechanisms are already well defined in the literature, they have been addressed in this chapter in this chapter as a review and theoretical basis. Some of these concepts are necessary for the understanding of the phenomena and characteristics of the process, and will be used in the following chapters, where the results of this thesis will be presented. In addition, the concept of the equation of state PC-SAFT, main thermodynamic model used in this thesis, and its equations for the calculation of the coefficient of fugacity and enthalpy were also presented.

III.6. Referências

- Blas, F. J.; Veja, L. F. Prediction of Binary and Ternary Diagrams Using the Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, p. 660-674, 1998.
- Chan, W.M.; Gloor, P.E. e Hamielec, A.E. A Kinetic Model for Olefin Polymerization in High-Pressure Autoclave Reactors. *AICHe Journal*, v. 39, 1, p. 111-126, 1993.
- Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, New Reference Equation of State for Associating Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, p. 1709-1721, 1990.
- Chapman, W. G.; Jackson, G.; Gubbins, K. E. Phase Equilibria of Associating Fluids: Chain Molecules with Multiple Bonding Sites. *Molec. Phys.*, v. 65, p. 1057-1079, 1988.
- Cheluget, E. L.; Bokis, C. P.; Wardhaugh, L.; Chen, C. C.; Fisher, J. Modeling Polyethylene Fractionation Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 968-988, 2002.
- Costa, G. M. N.; Guerrieri, Y.; Kislansky, S.; Pessoa, F. L. P.; Vieira de Melo, S. A. B.; Embiruçu, M. Simulation of Flash Separation in Polyethylene Industrial Processing: Comparison of SRK and SL Equations of State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 8613-8628, 2009.
- Costa, G. M.; Guerrieri, Y.; Kislansky, S.; Embiruçu, M. Phase-dependent binary interaction parameters in industrial low-density polyethylene separators. J. Appl. Polym. Sci., v.130, 2106-2117, 2013.
- Dariva, C., Equilíbrio de Fases a Altas Pressões em Sistemas com Polipropilenos. Dados Experimentais e Modelagem SAFT, *Tese de Doutorado*, *PEQ/COPPE/UFRJ* – Rio de Janeiro, julho, 2000.
- Folie, B.; Radosz, M., Phase Equilibria in High-Pressures Polyethylene Technology, Ind. Eng. Chem. Res., v. 34, p. 1501-1516, 1995.
- Gil-Villegas, A.; Galindo, A.; Whitehead, P.J.; Mills, S.J.; Jackson, G., Burgess, A.N. Statistical Associating Fluid Theory for Chain Molecules with Attractive Potentials of Variable Range. J. Chem. Phys., v. 106, p. 4168-4186, 1997.

Yuri Guerrieri, Tese D.Sc., PEI/UFBA - 2017

- Gross, J.; Sadowski, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 1244-1260, 2001.
- Gross, J.; Sadowski, G., Application of perturbed theory to hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains, *Fluid Phase Equilibria*, v. 168, p. 183-199, 2000.
- Gross, J.; Sadowski, G., Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 5510-5515, 2002b.
- Gross, J.; Sadowski, G., Modeling of Polymer Systems Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Res*, v. 41, p. 1084-1093, 2002.
- Guerrieri, Y. Modelagem e Simulação do Equilíbrio de Fases em Plantas de Polietileno Utilizando a Equação de Estado PC-SAFT, *Dissertação de Mestrado, FEQ-UNICAMP*, 2007.
- Guerrieri, Y.; Pontes, K. V.; Costa, G. M. N.; Embiruçu, M. A Survey of Equations of State for Polymers. INTECH, chapter 16, 2012.
- Haslam, A. J.; von Solms, N.; Adjiman, C. S.; Galindo, A.; Jackson, G.; Paricaud, P.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M. Predicting Enhanced Absorption of Light Gases in Polyethylene Using Simplified PC-SAFT and SAFT-VR. *Fluid Phase Equilibria*, v. 243, p. 74-91, 2006.
- Huang, H. S.; Radosz, M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules: Extension to Fluid Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 30, p. 1994-2005, 1991.
- Huang, S. H.; Radosz, M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, p. 2284-2294, 1990.
- Kiran, E.; Sengers, J. M.H. L. Supercritical Fluids: Fundamentals for Application, Nato Science Series, 1994, ISBN: 978-90-481-4427-3, 978-94-015-8295-7, DOI: 10.1007/978-94-015-8295-7.

- Krenz, R. A. Behaviour of Polydisperse Polyethylene Solutions using the Modified Sanchez-Lacombe Equation of State. 722f. *Ph.D. Thesis*, University of Calgary, Calgary, Canada, 2005.
- Kurata, M., Thermodynamics of Polymer Solutions, Taylor & Francis, p. 73-91, 1982.
- Leal, D. S. Avaliação de equações de estado no cálculo de propriedades do dióxido de carbono úteis ao estudo do seu escoamento. Dissertação do programa de Engenharia Industrial da UFBA. Salvador, 2012.
- McCabe, C.; Galindo, A.; Garcia-Lisbona, M. N.; Jackson, G. Examining the Adsorption (Vapor-Liquid Equilibria) of Short-Chain Hydrocarbons in Low-Density Polyethylene with the SAFT-VR Approach. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 3835-3842, 2001.
- Paricaud, P.; Galindo, A.; Jackson G. Modeling the Cloud Curves and the Solubility of Gases in Amorphous and Semicrystalline Polyethylene with the SAFT-VR Approach and Flory Theory of Crystallization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, p. 6871-6889, 2004.
- Pedrosa, N. M. D., Extensão da equação de estado soft-SAFT para sistemas poliméricos. Tese de Doutorado, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Portugal, 2007.
- Peters, F. T., Herhut, M.; Sadowski, G., Extension of the PC-SAFT based group contribution method for polymers to aromatic, oxygen- and silicon-based polymers, Fluid Phase Equilibria, v. 339, p. 89-104, 2013a.
- Peters, F. T.; Laube, F. S.; Sadowski, G., PC-SAFT based group contribution method for binary interaction parameters of polymer/solvent systems, Fluid Phase Equilibria, v. 358, p. 137-150, 2013b.
- Peters, F.T.; Laube, F. S.; Sadowski, G.,Development of a group contribution method for polymers within the PC-SAFT Model, Fluid Phase Equilibria, v. 324, p. 70-79, 2012.
- Pimentel L.; Guerrieri, Y.; Costa, G.; Pontes, K. V. Joule–Thomson Effect in Mixtures Containing Polymers and Copolymers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 55, p. 1117-1125, 2016.

- Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Azevedo, E. G. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, 1999, 3° Ed., Prentice Hall PTR.
- Silva, J. L. Modelagem e Simulação de Reatores Autoclave para Produção de PEBD, Dissertação de Mestrado, DEQ/UFRGS, 2012.
- Tihic A., Kontogeorgis G. M., von Solms N., Michelsen M. L., Constantinou L A., Predictive Group-Contribution Simplified PC-SAFT Equation of State: Application to Polymer Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, p. 5092-5101, 2008.
- Tihic A., von Solms N., Michelsen M. L., Kontogeorgis G. M., Constantinou L. Application of sPC-SAFT and Group Contribution sPCSAFT to Polymer Systems. Capabilities and Limitations. *Fluid Phase Equilibria*, v. 281, p. 70-77, 2009.
- Tumakaka, F.; Gross, J.; Sadowski, G., Modeling of polymer phase equilibria using Perturbed-Chain SAFT, *Fluid Phase Equilibria*, v. 194-197, p. 541-551, 2002.
- Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. Classical thermodynamics of nonelectrolyte solutions: with applications to phase equilibria. McGraw-Hill Companies, 1982.
- Van Ness, H., C., Smith, J. M., Aboutt, M. M. Introdução a Termodinâmica da Engenharia *Química*, LTC, 5. ed., 2000.
- von Solms N, Kouskoumvekaki I A, Michelsen M L, Kontogeorgis G M, Capabilities, Limitations and Challenges of a Simplified PC-SAFT Equation of State., *Fluid Phase Equilibria*, v. 241, p. 344-353, 2006.
- von Solms N., Michelsen M. L., Kontogeorgis G. M, Computational and Physical Performance of a Modified PC-SAFT Equation of State for Highly Assimmetric and Associating Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 1098-1105, 2003.

Parte 2. Equilíbrio de Fases / Part 2. Phase Equilibria

Capítulo IV. Termodinâmica e a Separação de Fases em Reatores Autoclave de Polimerização de Etileno a Alta Pressão

Resumo

O objetivo deste capítulo é apresentar uma análise de reatores autoclave de polimerização de etileno a alta pressão operando com duas fases reacionais e o efeito nas principais propriedades do produto. São apresentadas a simulação estacionária de dois reatores autoclave e o equilíbrio de fases utilizando a equação de estado PC-SAFT para condições semelhantes à de um reator comercial. A investigação da separação de fases em reatores autoclave foi feita de forma semi quantitativa a partir de dados simulados para reatores industriais. Resultados preliminares mostram a viabilidade de se predizer propriedades morfológicas do polímero pelo conhecimento do perfil de separação de fases nos reatores.

Palavras-chave: Equilíbrio de Fases; Reator Autoclave; Polimerização.

Chapter IV. Thermodynamics and Phase Separation in High Pressure Autoclave Ethylene Polymerization Reactor

Abstract

The objective of this chapter is to present an analysis of autoclave reactors of high pressure ethylene polymerization operating in two reactional phases in thermodynamic equilibria and its effect on the main properties of the product. We will also present the simulation of two autoclave reactors operating at steady state conditions and the phase equilibria using the PC-SAFT equation of state for similar conditions to that of a commercial reactor. The investigation of the phase separation in autoclave reactors was done semi quantitatively by simulated data for industrial reactors.

Yuri Guerrieri, Tese D.Sc., PEI/UFBA - 2017

Cp. IV. Termodinâmica e a Separação de Fases em Reatores Autoclave de Polimerização de Etileno a Alta Pressão / Thermodynamic and Phase Separation in High Pressure Autoclave Ethylene Polymerization Reactor

Preliminary results show the feasibility of predicting morphological properties of the polymer by the knowledge of the phase separation profile in the reactors.

Keywords: Phase Equilibria; Autoclave Reator; Polimerization.

IV.1. Introdução

O PEBD é um dos materiais plásticos mais difundidos, sintetizados comercialmente a temperaturas relativamente altas (180-300 °C) e a pressões muito altas (1000-3000 bar), por polimerização em massa via radical livre, em etileno supercrítico. A polimerização é realizada em reatores agitados tipo autoclave, com único estágio ou múltiplos estágios, ou em reatores tubulares, sob condições de temperatura e pressão controladas. Os reatores autoclave são usualmente longos vasos, com uma razão comprimento/ diâmetro que podem variar significativamente, desde 4/1 a 20/1. Neles o perfil de temperatura é utilizado como um dos principais responsáveis pela determinação de propriedades morfológicas do produto. A formação deste perfil ou zonas de reação é favorecido pelo sistema de controle de tempertura, múltiplos pontos de alimentação de etileno e iniciador (peróxidos orgânicos), além da própria geometria e detelhes construtivos do reator. O etileno, eventualmente acompanhado de comonômero, age tanto como reagente quanto como solvente, permance pouco tempo no meio reacional (tempo de residência de 30-90 s), que tem como efeito baixas conversões (entre 10 e 30%, para o caso de reatores em série).

Uma peculiaridade deste processo é que a reação de polimerização pode ser conduzida em uma ou duas fases reacionais, dependendo das características do produto que se deseja obter. Embora modelos cinéticos e de mistura para a polimerização de etileno em reatores autoclave já tenham sido explorados em diversos trabalhos na literatura (Chan *et al.*, 1993; Ghiass e Hutchison 2003; entre outros), muito pouco se tem sobre a polimerização de etileno a alta pressão com separação de fases. Em reatores autoclave, a reação é usualmente conduzida em uma única fase líquida (Modo Uma Fase), uma vez que isso diminui as chances de formação de pontos quente no reator e dessa forma auxilia o controle da temperatura de reação. Além disso, a reação em uma fase não favorece tanto a formação de produtos com características peculiares na estrutura do polímero, altera suas propriedades de uso final e traz dificuldades no processamento dos *pellets* (Chan *et al.*, 1993; Folie e Radosz, 1995; Ohshima e Tanigaki, 2000).

Cp. IV. Termodinâmica e a Separação de Fases em Reatores Autoclave de Polimerização de Etileno a Alta Pressão / Thermodynamic and Phase Separation in High Pressure Autoclave Ethylene Polymerization Reactor

Diferentemente do que ocorre em reatores tubulares, em alguns casos é interessante se conduzir a polimerização na região de duas fases (Modo Duas Fases) em reatores autoclave. A formação de fases ocorre pela redução da pressão no reator, que provoca a precipitação de polímero formando duas fases líquidas em equilíbrio: uma fase rica em polímero (aqui referida apenas como fase polímero); e uma rica em monômero (aqui referida apenas como fase monômero). A polimerização ocorre então num meio heterogêneo. Sabe-se que o PEBD produzido nesta condição difere significativamente do polímero produzido em condições homogêneas. Ele apresenta propriedades de filme superiores, devido à estreita distribuição de peso molecular (MWD, Molecular Weight Distribution) e menor quantidade de ramificações de cadeia longa (LCB, Long Chain Branch). Assim adquire um melhor equilíbrio entre propriedades mecânicas (como maior à elongação, maior resistência ao impacto, à tensão e ao rasgo) e opticas (opacidade e brilho). Entretanto, a polimerização de etileno em Modo Duas Fases requer um maior consumo de iniciador (Constantin e Machon, 1978). A Tabela IV.1 apresenta um resumo das características do processo e do produto para operação do reator autoclave em Modo Duas Fases quando comparada à operação em Modo Uma Fase.

Tabela IV.1. Resumo de características da operação em Modo Duas Fases quando comparada à operação em Modo Uma Fase

Processo	
Autoaceleração (efeito Trommsdorff)*	OCORRE ⁹
Probabilidade de formação de pontos quentes	AUMENTA
Estabilidade no controle da temperatura das zonas	DIMINUI
Consumo de iniciador	AUMENTA
Produto	
Peso Molecular Mássico (Mw)	DIMINUI
Polidispersão	DIMINUI
Grau de Ramificação de Cadeia Longa (LCB)	DIMINUI
Formação de migrogel	OCORRE ¹⁰

* Ocorre de forma exclusiva e pronunciada na fase polímero.

Alguns efeitos observados na produção em Modo Duas Fases são semelhantes aos observados em regiões de moderada conversão na polimerização em Modo Uma Fase, contudo de forma mais proeminente. Durante a polimerização em Modo Uma Fase, mesmo estando entre baixas a moderadas conversões, a quantidade de polímero no meio reacional aumenta a sua viscosidade. O resultado disso é a diminuição da mobilidade dos radicais livres e consequente diminuição da taxa de terminação devido ao controle difusional. A redução na taxa de terminação (expressa pela diminuição da constante cinética de terminação, kt) propicia o aumento da concentração de radicais livres no meio reacional, aumentando assim a taxa de propagação (expressa no aumento da constante cinética de propagação, kp). Esse fenômeno chamado de autoaceleração, ou efeito Trommsdorff, acontece de forma semelhante na reação em Modo Duas Fases, como será discutido mais adiante.

⁹ Na reação em Modo Uma Fase a autoaceleração ocorre devido ao aumento da concentração de polímero por conta da conversão.

¹⁰ Não é observada a formação de microgel na reação em Modo Uma Fase.

Cp. IV. Termodinâmica e a Separação de Fases em Reatores Autoclave de Polimerização de Etileno a Alta Pressão / Thermodynamic and Phase Separation in High Pressure Autoclave Ethylene Polymerization Reactor

Em relação a aspectos de controle difusional em sistemas poliméricos, Luft *et al.* (1983) demostraram experimentalmente que a altas conversões, a taxa de terminação depende da conversão. Na sua avaliação eles calcularam a constante de terminação, assumindo que a constante de propagação não é afetada pela conversão (ou concentração de polímero), o que de fato não é real. Nas suas observações a constante de terminação era praticamente constante abaixo de 3% de conversão, contudo seu valor diminui para um quarto do valor inicial quando a conversão é de 10%. Adicionalmente, Buback (1990) apresentou a variação da constante de terminação numa faixa bastante ampla. Em seu trabalho a constante de terminação diminui acentuadamente com o aumento da conversão (para valores até 10~15% de conversão), é relativamente constante para valores até 60% de conversão e decresce novamente.

Sobre a reação em Modo Duas Fases, embora essa separação seja algo desejado em certas ocasiões, ela tem algumas implicações negativas na qualidade do produto final. Quando a concentração de polímero na fase polímero se torna muito alta, reações de ramificação e eventual formação de microgéis são acentuadas. Como principal implicação negativa da separação de fases ligada à qualidade do produto, os microgéis (*"micropellets"*), não alteram propriedades mecânica da resina. Contudo, eles provocam alterações estéticas nas aplicações de filme, sendo que seus efeitos podem ser vistos a olho nu na forma de minúsculos pontos brancos (na ordem de 0,2 mm de diâmetro). Detalhes sobre o estudo ou modelagem da formação de microgel na polimerização de etileno são escassos na literatura. Um trabalho que propõe a modelagem da formação de gel foi apresentado por Chan *et al.* (1993). Os autores propuseram um modelo de mistura para o reator autoclave e a cinética de polimerização ocorrendo em ambas as fases, incluindo cinética da formação de microgel. Contudo o trabalho não apresenta dados experimentais que o validem.

Em resumo, ao se conhecer os fenômenos presentes nestes processos reacionais é possível quantificar seus efeitos positivos e negativos nas propriedades do produto formado e assim otimizar as condições operacionais. A modelagem matemática rigorosa desses fenômenos requer a quantificação das composições, principalmente de monômero e polímero, em ambas as fases durante a polimerização. Esta necessidade fica explícita quando as taxas de polimerização são escritas e é possível se verificar a
sua dependência da concentração das espécies em cada fase. Assim a fronteira entre as fases reacionais homogênea e heterogênea precisa ser bem definida. Saber exatamente que condições de temperatura-pressão-composição provocam a separação é fundamental para entender e definir as condições operacionais para a fabricação dos produtos desejados. O objetivo deste capítulo é contribuir com o entendimento dos aspectos da separação de fases em reatores autoclave de polimerização a alta pressão e seu efeito no processo. A simulação do reator apresentada aqui utilizou um modelo cinético simplificado e o equilbrio de fases foi calculado utilizando a equação de estado PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*).

IV.2. Separação de Fases e Efeitos na Polimerização

Como já é conhecido, a separação de fases define aspectos cinéticos e, consequentemente, de propriedades do polímero. A separação de fases em sistemas poliméricos é influenciada por outros aspectos além da temperatura, pressão e composição do sistema. Neste tipo de equilíbrio, variáveis como peso molecular médio do polímero, polidispersão e grau de ramificação afetam significativamente a curva de separação de fases (de Loos, 1983; Krenz, 2009).

Quando ocorre a separação de fases, além se formar uma região de alta concentração de polímero (fase polímero ou fase pesada), forma-se também uma região onde praticamente inexiste polímero (fase monômero ou fase leve). Essas regiões podem ser facilmente localizadas na Figura IV.1. Aspectos termodinâmicos sobre a construção destas curvas serão tratados mais adiante neste capítulo e no Capítulo V desta tese.

Observa-se na Figura IV.1 que há uma região onde a solução irá se separar em duas fases líquidas e outra onde ela se mantém em uma única fase líquida. No caso do sistema polietileno/ etileno essa curva surge a partir da diminuição da pressão (UCSP, *Upper Critical Solution Pressure*, pressão consoluta superior) e aumenta com o aumento do peso molecular do polímero. Enquanto a região de uma fase (região de alta pressão) é caracterizada por um sistema homogêno, onde o polímero encontra-se totalmente dissolvido no etileno, na região de duas fases cada uma das fases possui

Cp. IV. Termodinâmica e a Separação de Fases em Reatores Autoclave de Polimerização de Etileno a Alta Pressão / Thermodynamic and Phase Separation in High Pressure Autoclave Ethylene Polymerization Reactor

características bastante distintas, tando do ponto de vista termodinâmico quanto cinético. Do lado direito do diagrama está a fase pesada, onde, embora sua concentração (x_{nol}^{H}) possa ser menor do que a de monômero nesta fase, em quase toda a região ela é algumas dezenas de vezes maior do que a sua concentração na fase monômero (x_{pol}^L) , localizada do lado esquerdo do diagrama. É possível se observar que a fase leve está sempre muito próxima do eixo das ordenadas, indicando que a composição de polímero nesta fase é próxima de zero. Nessa região a concentração de polímero na fase monômero diminui (tendendo a zero) com a diminuição da pressão e significativamente com aumento do peso molecular do polímero (Tabela IV.2). A maior dificuldade de solubilização de moléculas maiores de polietileno (maior peso molecular) no etileno explica o fato da concentração de polímero na fase monômero diminuir com o aumento do peso molecular e aumentar com o aumento da pressão, que favorece a solubilização. Nessa fase a concentração de polímero só passa a ser significativa quando se está próximo ao threshold point (máxima pressão de separação, aqui correspondente aos pontos $x_{crt,1}$ e $x_{crt,2}$). Portanto, a baixas pressões a fase monômero pode ser seguramente caracterizada como constituída exclusivamente por monômero, uma vez que a concentração de polímero é desprezível. Mais detalhes sobre o comportamento de fases de sistemas poliméricos podem ser encontrados em (Folie e Radosz, 1995).

Cp. IV. Termodinâmica e a Separação de Fases em Reatores Autoclave de Polimerização de Etileno a Alta Pressão / Thermodynamic and Phase Separation in High Pressure Autoclave Ethylene Polymerization Reactor



Figura IV.1. Simulação do equilíbrio de fases líquido-líquido para PEBD/etileno a 150 °C para diferentes pesos moleculares utilizando a equação de estado PC-SAFT.

Para ilustrar essas características vamos acompanhar duas curvas de equilíbrio apresentadas na Figura IV.1. As curvas foram construídas para o sistema PEBD/etileno onde os PEBD possuem peso molecular mássico de 330, 165 e 82,5 kg/mol (definidos aqui como PEBD-330k, PEBD-165k e PEBD-82,5k, respectivamente). Para a condição de 1200 bar, 150 °C e composição global $x_{cri,2}$ (que pode representar o percentual de polímero presente no meio reacional, decorrência da produtividade no topo do reator), verifica-se que o sistema está na região de duas fases. Analisando esses valores percebese que a reação acontece de forma bastante distinta em cada uma das fases. Considerando que existem radicais livres nas duas as fases, a reação de polimerização irá acontecer em ambas, conduzida pelas peculiaridades promovidas pela concentração de polímero em cada uma delas. Dessa forma, o polímero produzido na região de duas fases.

Enquanto na fase monômero a baixa quantidade de polímero favorece a reação sem sofrer controle difusional ($x_{pol}^L \ll 3\%$), mesmo que seja a região de máxima conversão do reator, na fase polímero o controle difusional é severo mesmo a baixas

conversões ($x_{pol}^{H} > 10\%$). A *tie-line* a 1200 bar, por exemplo, mostra que, caso o reator fosse operado com todo seu leito a 150 °C, qualquer percentual de polímero presente em decorrência da produtividade nas zonas (conversão máxima é inferior a 30%) implicaria na formação de uma fase monômero onde haveria praticamente apenas monômero e uma fase polímero com cerca de 30% de polímero, qualquer que seja a produtividade. Neste ponto a análise desta *tie-line* é conceitualmente importante para entender o efeito que a separação de fases provoca na composição de cada fase, independentemente da composição global. Por outro lado, ela não reflete bem a realidade do reator autoclave, uma vez que ele opera com um gradiente de temperatura bastante significativo. Mas isso será discutido um pouco mais adiante neste trabalho.

Resina	x_{pol}^{L} (wt%)	x_{pol}^{H} (wt%)
PEBD-330k	7,70642E-07	3,06297E+01
PEBD-82,5k	2,21866E-04	2,96064E+01

Tabela IV.2. Composição das fases para o sistema em equilíbrio à 1200 bar e 150 °C

Analisando agora a concentração de polímero da fase polímero (definida por $x_{pol,1}^{H}$ para o PEBD-330k e $x_{pol,2}^{H}$ para o PEBD-82,5k), ela não muda significativamente com o peso molecular do polímero, mantendo-se em torno de 30% (em massa, wt%). Essa variação na x_{pol}^{H} com o peso molecular fica ainda menor com a diminuição da pressão, onde é possível se observar um colapso entre as curvas de equilíbrio.

Em resumo, com a diminuição da pressão, se observa um colapso entre as curvas de equilíbrio dos diferentes pesos moleculares para valores próximos a zero na fase monômero e para um valor em torno de 40% fase polímero, curva onde a composição de polímero aumenta linearmente com a diminuição da pressão. Além disso, novamente o peso molecular só tem efeito na composição das fases quando se está próximo ao *threshold point* (identificado aqui como P_{T1} para o PEBD-330k e P_{T2} para o PEBD-82,5k), onde a composição de polímero na fase monômero não é desprezível. O fato de

Cp. IV. Termodinâmica e a Separação de Fases em Reatores Autoclave de Polimerização de Etileno a Alta Pressão / Thermodynamic and Phase Separation in High Pressure Autoclave Ethylene Polymerization Reactor

a composição de polímero na fase monômero só ser significativa próximo ao *thershold point* também pode ser verificado através da avaliação do volume molar da fase. Como a baixas pressões a x_{pol}^{L} é muito pequena, todas as propriedades dessa fase devem ser próximas às propriedades de componente puro. Tal fato pode ser verificado na Figura IV.2. Nela são apresentados os volumes molares do etileno puro a diferentes temperaturas e os volumes molares das fases monômero e polímero para sistemas binários constituídos por etileno e os polímeros PEBD-165k (Mw = 165 kg/mol), PEAD-118k (Mw = 118 kg/mol) e PEAD-9,2k (Mw = 9,2 kg/mol). É possível se observar que para polímeros com pesos moleculares desde pequenos a altos, a sua quantidade na fase monômero não tem efeito no volume molar da fase monômero, passando a ter efeito com a diminuição do peso molecular.



Figura IV.2. Volume molar da fase monômero para o sistema polietileno/etileno e
etileno puro utilizando a equação de estado PC-SAFT: a) sistema etileno/PEBD-165k; e
b) sistema etileno/PEAD-118k e etileno/PEAD-9,2k a 170 °C.

Este comportamento é típico de outros polímeros, sendo por isso utilizado aqui o PEBD de forma ilustrativa. Mais detalhes sobre os diagramas de equilíbrio apresentados aqui e outros mais podem ser encontrados em Guerrieri *et al.* (2012). Detalhes sobre o desempenho da equação de estado PC-SAFT em descrever propriedades do etileno supercrítico e sistemas polietileno/ etileno podem ser encontrados em diversos trabalhos na literatura (Gross e Sadowski, 2002; Bokis *et al.*, 2002; Guerrieri *et al.*, 2012).

Na Figura IV.2a, observa-se que para uma ampla faixa de temperatura só há desvio perceptível entre o volume molar do monômero puro e o volume molar da fase monômero próximo ao *threshold point*. Ainda assim esse desvio é bastante discreto. Isso indica que para um dado peso molecular o valor de x_{pol}^L não muda de forma significativa numa ampla faixa de temperatura. Na Figura IV.2b observa-se para o sistema constituído pelo PEAD-118k, que até muito próximo ao *thershold point*, o volume molar da fase monômero é muito próximo ao do etileno puro (semelhante ao apresentado na Figura IV.2a). Já para o PEAD-9,2k, que tem um peso molecular médio muito menor, esse desvio é muito mais significativo mesmo afastado do *threshold point*. Assim, a partir da avaliação dos volumes molares é possível se verificar que um polietileno de baixo peso molecular irá se solubilizar mais em etileno, a ponto do valor de x_{pol}^L ser grande o suficiente para alterar as propriedades desta fase. Esta mesma análise serve, portanto, para se avaliar como a redução da pressão (afastamento do *thershold point*) diminui x_{pol}^L , e isso diminui ainda mais o desvio entre o volume molar do etileno puro e o volume molar da fase monômero.

IV.3. Separação de Fases em um Reator Autoclave Real

Tipicamente a conversão em reatores autoclave no processo de polimerização de etileno a alta pressão é bastante baixa, mesmo em modo dual (dois reatores autoclave em série, ilustrado na Figura IV.3). Esses valores são inferiores a 30%, o que significa que durante a operação em Modo Uma fase (operação a pressões superiores), mesmo reatores em série altamente eficientes não chegam a ter 30 wt% de polímero no meio reacional. Por outro lado, durante a reação em Modo Duas Fases, mesmo a baixas conversões (valores que variam de 0 a 10%), no topo e meio do primeiro reator, a separação de fases promove a formação de uma fase reacional rica em polímero cuja composição de polímero pode variar facilmente entre 15 e 35 wt%. Esses valores variam conforme a pressão de operação do reator, variável que industrialmente é reduzida para valores abaixo de 1400 bar para promover a separação de fases. Isso

significa que enquanto na reação em Modo Uma Fase o controle difusional predomina a partir do meio do primeiro reator (conversão em torno de 10%), na reação em Modo Duas Fases ela está presente desde o topo do primeiro reator. Assim, observa-se claramente que, de fato, para reações em duas fases o polímero formado é uma mistura entre polímeros gerados a partir de mecanismos cinéticos bastante distintos.



Figura IV.3. Reatores autoclave multi-alimentação em série.

Em se tratando de um reator autoclave multi-zona, é possível considerar que cada zona é um sistema polimérico aberto, cada uma possuindo temperatura, pressão, composição e características do polímero próprias. Sejam os reatores autoclave multialimentação apresentados na Figura IV.3. Ambos possuem múltiplos pontos de alimentação de monômero e iniciador, e cada um deles possui 6 pontos de medição de temperatura em seu leito, cujo entorno será designado aqui como uma zona reacional.

Por ser uma análise preliminar de como se dá o perfil de separação de fases no reator, foram feitas modelagens cinética e termodinâmica de forma independente. Aqui foi proposto um modelo cinético para o Modo Uma Fase. Para as simulações foi mantido o perfil de temperatura compatível com valores médios de resina comerciais de PEDB para filme. Foi escolhida uma resina de peso molecular é Mw = 229 kg/mol e polidispersão PD = 12 (polidispersão), cujos dados de equilíbrio estão disponíveis na literatura (Krenz, 2005). Por sua vez, as PC-SAFT (Gross e Sadowski, 2000, 2001) foi

Yuri Guerrieri, Tese D.Sc., PEI/UFBA - 2017

utilizada para construir as curvas de equilibrio na faixa de pressão operacional do Modo Duas Fases.

IV.3.1. Modelagem do Reator e do Equilíbrio de Fases

A análise da separação de fases no leito do reator foi feita através de modelos rigorosos tanto para a polimerização quanto para o equilíbrio de fases. Cada reator foi dividido por 6 zonas de volumes aproximadamente iguais. Cada zona foi modelada considerando o modelo de compartimento proposto por Chan *et al.* (1993). Foi assumido um modelo cinético composto pelas reações de decomposição do iniciador (t-butil peroxibenzoato), propagação, transferências para monômero e polímero, e terminações (combinação e desproporcionamento) conforme descritos na Tabela IV.3 e as constantes cinéticas da equação de Arrhenius estão na Tabela IV.4.

Reação	Equação Cinética	Equação da Taxa de Reação
Decomposição do Iniciador	$I \xrightarrow{kd} 2 \cdot R$	$r_i = 2 \cdot f \cdot k d \cdot [I]$
Propagação	$R_r + M \xrightarrow{kp} R_{r+1}$	$r_p = kp \cdot [M] \cdot Y_0$
Transferência de Cadeia para Monômero	$R_r + M \xrightarrow{k_{fm}} P_r + R_1$	$r_{fm} = kfm \cdot [M] \cdot Y_0$
Transferência de Cadeia para Polímero	$R_r + P_s \xrightarrow{k_{fp}} P_r + R_s$	$r_{fp} = kfp \cdot Y_0 \cdot Q_0$
Terminação por Combinação	$R_r + R_s \xrightarrow{ktc} P_{r+s}$	$r_{tc} = ktc \cdot Y_0^2$
Terminação por Desproporcionamento	$R_r + R_s \xrightarrow{ktd} P_r^= + P_s$	$r_{td} = ktd \cdot Y_0^2$

Tabela IV.3. Mecanismo cinético e equações das taxas de reação

Cp. IV. Termodinâmica e a Separação de Fases em Reatores Autoclave de Polimerização de Etileno a Alta Pressão / Thermodynamic and Phase Separation in High Pressure Autoclave Ethylene Polymerization Reactor

Reacão	Símbolo	k_{θ}	EA
	Shirbolo	[L∙mol ⁻¹ s ⁻¹]	[J∙mol ⁻¹]
Decomposição do Iniciador*	kd	8,843·10 ¹²	130657
Propagação ¹	kp	$1,00.10^{6}$	21976
Transferência de Cadeia para Monômero ²	kfm	3,42·10 ⁷	75950
Transferência de Cadeia para Polímero	kfp	5,00·10 ⁵	39805
Terminação por Combinação	ktc	$2,00.10^{8}$	16550
Terminação por Desproporcionamento	ktd	$2,00.10^{8}$	16550

Tabela IV.4. Constantes cinéticas da polimerização identificadas na literatura

1. Chan et al. (1993); 2. Ghiass e Hutchinson (2004); * A unidade da constante cinética é dada em s⁻¹.

O modelo de compartimento proposto por Chan *et al.* (1993) considera que cada compartimento é composto por reatores CSTR em série com reciclo entre compartimentos, com está representado na Figura IV.4, e as equações que descrevem o seu modelo de mistura está apresentado nas Eqs. (IV.1)-(IV.3).



Figura IV.4. Modelo de um compartimento proposto por Chan et al. (1993).

Cp. IV. Termodinâmica e a Separação de Fases em Reatores Autoclave de Polimerização de Etileno a Alta Pressão / Thermodynamic and Phase Separation in High Pressure Autoclave Ethylene Polymerization Reactor

$$V = \sum_{j=1}^{N_{v}} V_{j} = \sum_{j=1}^{N_{v}} \left(V_{j,1} + \sum_{i=2}^{N_{p}} V_{j,i} \right)$$
(IV.1)

$$\theta_j = \frac{V_{j,1}}{V_j} \tag{IV.2}$$

$$\beta_{j} = \frac{F_{R_{j-1}}}{\sum_{j=1}^{N_{v}} F_{f,j}}$$
(IV.3)

Embora o modelo reacional apresentado seja dinâmico, a análise em questão requer apenas informações estacionárias. As equações de balanços de massa/componente, energia e de propriedades dos polímeros estão listadas na Tabela IV.5. Maiores detalhes podem ser verificados nos Apêndices B e C desta tese.

Cp. IV. Termodinâmica e a Separação de Fases em Reatores Autoclave de Polimerização de Etileno a Alta Pressão / Thermodynamic and Phase Separation in High Pressure Autoclave Ethylene Polymerization Reactor

Tabela IV.5. Sistema de equações do modelo de polimerização

$$\frac{d[I]}{dt} = \langle flux \phi_i^I - kd \cdot [I]$$

$$(IV.4)$$

$$\frac{d[M]}{dI} = \langle Flux \phi_i^M - (lux) + lGu \rangle [M] X$$

$$(IV.5)$$

$$\frac{dV_{i,S}}{dt} = \langle Fluxo \rangle_{i,S}^{n} - (kp + kfm) \cdot [M] \cdot Y_0$$
(IV.5)
$$\frac{dO_0}{dt} = \langle Fluxo \rangle_{i,S}^{n} - (kp + kfm) \cdot [M] \cdot Y_0$$
(IV.5)

$$\frac{d\mathcal{Q}_0}{dt} = \langle fluxo \rangle_i^{\mathcal{Q}_0} + (0.5 \cdot k_{tc} + k_{td}) \cdot Y_0^2 + k_{fm} \cdot [M] \cdot Y_0$$
(IV.6)

$$\frac{dQ_1}{dt} = \left\langle fluxo \right\rangle_i^{\mathcal{Q}_1} + \left(k_{tc} + k_{td}\right) \cdot Y_0 \cdot Y_1 + k_{fp} \left(Y_1 \cdot Q_1 - Y_0 \cdot Q_2\right) + k_{fm} \cdot \left[M\right] \cdot Y_1$$
(IV.7)

$$\frac{dQ_2}{dt} = \langle fluxo \rangle_i^{Q_2} + k_{tc} \cdot (Y_0 \cdot Y_2 - Y_1^2) + (k_{td} \cdot Y_0 + k_{fm} \cdot [M]) \cdot Y_2$$
(IV.8)

$$+ k_{fp} (Y_2 \cdot Q_1 - Y_0 \cdot Q_3)$$

$$kp = kp_0 \cdot \exp(-A \cdot \phi_p)$$
(IV.9)

$$kt = kt_0 \cdot \exp(-B \cdot \phi_p) \tag{IV.10}$$

$$Y_0 = \sqrt{\frac{2 f k_d [I]}{k_{tc} + k_{td}}}$$
(IV.11)

$$Y_{1} = \frac{2 f k_{d} [I] + ((k_{p} + k_{fm}) \cdot [M] + k_{fp} \cdot Q_{2}) \cdot Y_{0}}{(k_{td} + k_{tc}) \cdot Y_{0} + k_{fp} \cdot Q_{1} + k_{fm} \cdot [M]}$$
(IV.12)

$$Y_{2} = \frac{2fk_{d}[I] + (k_{p}(Y_{0} + 2Y_{1}) + k_{fm}Y_{0})[M] + k_{fp}Y_{0}Q_{3}}{(k_{td} + k_{tc})Y_{0} + k_{fp}Q_{1} + k_{fm}[M]}$$
(IV.13)

$$Q_3 = \frac{Q_2}{Q_1 \cdot Q_0} \cdot \left(2 \cdot Q_2 \cdot Q_0 - Q_1^2\right) \tag{IV.14}$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\sum_{j}^{N_{IN}} \dot{m}_{j} \cdot cp_{j} \cdot \left(T_{j} - T_{ref}\right) - cp \cdot \left(T - T_{ref}\right) \sum_{j}^{N_{OUT}} \dot{m}_{j} - \Delta H_{r} \cdot r_{p} \cdot V_{i} \cdot Mw_{mon}}{\rho \cdot cp \cdot V_{i}}$$
(IV.15)

$$Mn = \frac{Q_1 + Y_1}{Q_0 + Y_0} \cdot Mw_{mon}$$
(IV.16)

$$Mw = \frac{Q_2 + Y_2}{Q_1 + Y_1} \cdot Mw_{mon}$$
(IV.17)

$$PD = \frac{Mw}{Mn}$$
(IV.18)

I – iniciador; R – radial; M – monômero; Y – momento do polímero vivo; Q – momento estatístico do polímero morto; [] – concentração das espécies; \dot{m}_j – fluxo de massa; N_{IN} – número de correntes de entrada; N_{OUT} – número de correntes de saída; r_p – taxa de propagação; Mn – peso molecular numérico; Mw – peso molecular mássico; PD – polidispersão.

Cp. IV. Termodinâmica e a Separação de Fases em Reatores Autoclave de Polimerização de Etileno a Alta Pressão / Thermodynamic and Phase Separation in High Pressure Autoclave Ethylene Polymerization Reactor

Aqui o termo $\langle fluxo \rangle_i^X$ representa todos os fluxos (entrada e saída) de massa por volume, num dado volume de controle *i* para as espécies *X*.

O modelo do reator foi implementado no EMSO (*Environment for Modelling, Simulation and Optimization*) e o sistema de equações diferenciais foram resolvidas utilizando o método DASSL. Os resultados da simulação podem ser vistos na Figura IV.5. Ela mostra o perfil de temperatura e conversão em ambos os reatores e considerou-se que eles são bastante representativos da uma unidade industrial. Os perfis de temperatura e conversão apresentados aqui se basearam numa condição operacional real. O modelo foi comparado de forma qualitativa à dados industriais de temperatura, conversão (gerada a partir de um modelo de produtividade disponível na unidade industrial estudada) e ao peso molecular médio. Ele foi verificado qualitativamente para a condição de fabricação da resina com peso molecular pré-definido.

Para cada compartimento de mistura foi considerado $\theta = 0.9$ e Np (valores variaram entre 1 e 3) e β (valores variaram entre 0 e 10) foram ajustados para melhor descrição do perfil de temperatura nos reatores reais, enquanto parâmetros cinéticos foram ajustados para ajuste da conversão e peso molecular. As vazões de alimentação de iniciador variaram conforme a atuação de controladores PID.

Enquanto se observa na Figura IV.5a a elevação da temperatura em quase todo o reator, devido à exotermicidade da reação, a dimunuição na temperatura na zona 3 do primeiro reator é provocada pela alta carga de etileno fresco (a cerca de 35 °C) que é alimentado nesta zona. Posteriormente há um grande gradiente de temperatura entre as zonas #4 e #5, que diminui entre as zonas #5 e #6 por conta da separação entre elas, provocada pelo mancal do agitador. Já a conversão ao longo do reator (Figura IV.5b), conhecida industrialmente como produtividade na zona, é mais significativa nas quatro primeiras zonas do reator, tendo valores incrementais nas zonas seguintes, e um pouco mais significativos no segundo reator. Ressalta-se que a conversão é sempre crescente ao longo do reator, pois aqui se trata da conversão global até cada zona, e não conversão por zona.

Cp. IV. Termodinâmica e a Separação de Fases em Reatores Autoclave de Polimerização de Etileno a Alta Pressão / Thermodynamic and Phase Separation in High Pressure Autoclave Ethylene Polymerization Reactor



Figura IV.5. Perfil de temperatura (a) e conversão (b) nos reatores autoclave em série (Figura IV.3). Valores simulados e verificados qualitativamente com dados industriais.

Numa análise estacionária, cada zona pode ser definida como um sistema polímero/ etileno em uma dada condição *T-P-z*, onde *T* é a temperatura medida, *P* é a pressão de operação, assegurada pelo sistema de alimentação de etileno, e *z* é a composição mássica global, que corresponde à conversão da reação até a zona. Embora a alta viscosidade do meio reacional promova perda de carga dentro do reator, para esta análise essa variação na pressão é insignificante quando comparada à pressão operacional, portanto, será desprezada. Definida as condições de *T-P-z*, a composição de cada fase, o seu volume e composições podem ser determinados pela solução de um cálculo de flash isotérmico para duas fases em equilíbrio, conforme definido pelo sistema de equações apresentados na Eq. (IV.19). O sistema de equações foi construído a partir da modelagem fenomenológica do flash, onde os sobrescritos *B* representa o balanço material, *E* são as equações de equilíbrio e *C* é a restrição.

Cp. IV. Termodinâmica e a Separação de Fases em Reatores Autoclave de Polimerização de Etileno a Alta Pressão / Thermodynamic and Phase Separation in High Pressure Autoclave Ethylene Polymerization Reactor

$$f = \begin{cases} f_i^B = z_i - (1 - \psi) \cdot x_i^H - \psi \cdot x_i^L = 0 & i = mon, pol \\ f_i^E = x_i^L - \frac{\phi_i^H (T, P, \bar{x}^H)}{\phi_i^L (T, P, \bar{x}^L)} \cdot x_i^H = 0 & i = mon, pol \\ f_i^C = \sum_i x_i^H - \sum_i x_i^L = 0 \end{cases}$$
(IV.19)

Nela, ψ é a razão entre o número de mols na fase monômero e o número de mols total na zona, x_i^H e x_i^L são as frações molares do componente *i* (*mon* – monômero e *pol* – polímero) nas fases polímero (*H*) e monômero (*L*). ϕ_i representa os coeficientes de fugacidade, calculados utilizando a equação de estado PC-SAFT (Gross e Sadowski, 2000; 2001). Portanto, a solução do sistema algébrio não-linear formado por 5 equações descrito na Eq. (IV.19) depende da especificação das variáveis *T-P-* \bar{z} , que são as variáveis que definem o estado e propriedades de cada zona. Esse sistema foi solucionado utilizando processo numérico iterativo, cujos detalhes de implementação estão apresentados no Capítulo V desta tese ou de forma prelimiar em Guerrieri *et al.* (2012).

Considerando que as constantes cinéticas independem da pressão do reator e que o gradiente de peso molecular do polímero ao longo do reator seja desprezível, é verossível se propor simulações mantendo-se o perfil de temperatura fixo para diferentes pressões operacionais. A Figura IV.6 tenta representar como se dá a separação de fases nos reatores para a resina monodispersa com peso molecular 229 kg/mol. Para construção das curcas de equilíbrio utilizou-se a equação de estado PC-SAFT com os seguintes parâmetros de componente puro para o polímero: $m = 0,0263 \cdot Mw$, $\sigma = 4,0217$ Å e e/k = 249,5 K; e parâmentro de interação binária $k_{ij} = 0,03940$ para o sistema etileno/PEBD.

Os pontos de #1 (topo) a #6 (fundo) e #7 (topo) a #12 (fundo) representam cada uma das seis zonas do primeiro e do segundo reator, respectivamente. É possível observar que na zona #1 a polimerização está apenas no início e por isso a conversão é baixa, implicando numa composição global da mistura reacional rica em monômero (a fração de polímero formado é apenas cerca de 3 wt%). Já na zona #6, onde a conversão Cp. IV. Termodinâmica e a Separação de Fases em Reatores Autoclave de Polimerização de Etileno a Alta Pressão / Thermodynamic and Phase Separation in High Pressure Autoclave Ethylene Polymerization Reactor

global é maior, há uma maior quantidade de polímero (cerca de 16 %wt). Dessa forma é possível monitorar qual a característica do meio reacional em cada zona do reator. Caso a produção dessa resina seja feita a 1300 bar, por exemplo, é possível se notar que este polímero é rigorosamente uma mistura de polímeros feitos em zonas em Modo Uma Fase e Duas Fases. A curva de equilíbrio a 1300 bar praticamente divide o primeiro reator, de tal forma que nos seus dois primeiros terços a reação acontece dentro da região de duas fases sendo que a reação nas zonas #5 e #6 acontece na região de uma fase. Ou seja, o polímero produzido nas zonas #1 a #4 do reator trará características de polímeros produzidos em Modo Duas Fases (menor Mw, menor LCB, MWD mais estreita), onde há um forte efeito do controle difusional na fase polímero (x_{nol}^{H} é 20~25 wt%). Já o polímero produzido nas zonas #5 e #6 terá característica de polímeros produzidos em Modo Uma Fase. Este também sofrendo controle difusional, embora mais ameno, por conta da conversão da reação (concentração de polímero entre 13~18 wt%). Além disso, parte dos radicais e polímeros que reagem nas zonas #5 e #6 são oriundos das zonas anteriores, tendo caracteríscas semelhates a dos polímeros produzidos em Modo Duas Fases, fazendo com que as moléculas formadas sejam uma miscelânea de características dos dois modos de operação.



Figura IV.6. Perfil de temperatura/composição nos reatores autoclave e isóbaras do equilíbrio de fases LL para PEBD/etileno usando a equação de estado PC-SAFT: Polímero modelado como monodisperso (Mw = 229 kg/mol).

Cp. IV. Termodinâmica e a Separação de Fases em Reatores Autoclave de Polimerização de Etileno a Alta Pressão / Thermodynamic and Phase Separation in High Pressure Autoclave Ethylene Polymerization Reactor

A visualização do perfil do reator juntamente às curvas de equilíbrio permite ainda observar de forma mais simples como alterações nas condições operacionais alteram o meio reacional. Vejamos algumas situações: i) o aumento da pressão diminue a região de duas fases, conduzindo para que a reação aconteça na região de uma fase. Por exemplo, para o mesmo perfil de temperatura apresentado, a elevação da pressão para pouco mais de 1500 bar mantém todo o reator em na região de uma fase (Modo Uma Fase); ii) mesmo a alta pressão (próximo a 1500 bar, por exemplo) a reação em duas fases no topo nas primeiras zonas do reator pode ser assegurada pela redução da temperatura. Obviamente, nesse caso, outras propriedades podem ser afetadas, já que a temperatura tem efeito significativo na cinética de polimerização.

Consideramos agora que dois polímeros hipotéticos POL-1 e POL-2 com Mw em torno de 229 kg/mol, produzidos com o perfil de temperatura e conversão apresentados na Figura IV.5, mas a pressão de 1500 bar e 1100 bar, respectivamente. Como já é conhecido, o aumento da temperatura aumenta a geração de radicais livres, o que aumenta o número de cadeias produzidas. Como ambos os polímeros são produzidos com o mesmo perfil de temperatura, o que define suas propriedades é a pressão, como pode ser ilustrado a partir da Figura IV.6. Nela o diagrama de fases permite observar que o POL-1 é quase que totalmente produzido em Modo Uma Fase, exceto pelas duas primeiras zonas. Como a temperatura nessas duas primeiras zonas está no limiar da separação de fases e implicam na formação de fase rica em polímero com concentração de polímero não tão alta que interfira nesta análise. Assim, para fins qualitativos, o efeito desta separação será desprezado. Por outro lado, as zonas #3 a #12 estão operando em região homogênea, e por isso o controle difusional se dá apenas devido ao aumento da conversão (aumento da concentração global de polímero). Já o polímero POL-2 sofre controle difusional em praticamente todo o leito do reator. Da zona #1 a #11 o controle difusional acontece apenas na fase polímero, enquanto que na zona #12 (região de uma fase) o controle difusional é devido a conversão.

Numa comparação entre o controle difusional sofrido pelo POL-1 e POL-2, temse que das zonas #1 a #11 o controle difusional é muito mais severo para o POL-2 que para o POL-1. Contudo, a massa reacional que sofre controle difusional na produção de POL-2 corresponde apenas à massa presente na fase polímero, que é menor que a massa Cp. IV. Termodinâmica e a Separação de Fases em Reatores Autoclave de Polimerização de Etileno a Alta Pressão / Thermodynamic and Phase Separation in High Pressure Autoclave Ethylene Polymerization Reactor

da zona. De forma semelhante, analisando apenas o POL-2, durante sua produção os radicais sofrem controle difusional mais intenso nas zonas #1 a #4 e #7 a #10 do que na zona #12, mesmo essa tendo maior concentração global de polímero. Já nas zonas #5, #6 e #11 a concentração de polímero na fase polímero é inferior ou igual à da zona #12 e, portanto, o controle difusional é inferior ou equivalente. Como consequência, as regiões onde há controle difusional são responsáveis pela formação de polímero com alto peso molecular. Em contraponto, na fase monômero a quantidade de polímero com peso molecular inferior. Assim, o polímero POL-2 de fato deve ser composto por uma mistura de polímeros formados na fase polímero (peso molecular Mw^H), polímeros formados na fase, a alta temperatura e sob controle difusional (peso molecular $Mw^{#12}$). Essa relação está ilustrada na Eq. (IV.20), onde as setas para cima e para baixo representam o aumento e a diminuição do efeito na variável avaliada:

$$Mw_{POL-2} = f(Mw^{L} \downarrow, Mw^{H} \uparrow, Mw^{\#12} \uparrow)$$
(IV.20)

Observa-se industrialmente que o peso molecular médio do polímero POL-2 (Mw_{POL-2}) é fortemente influenciado pelo polímero gerado na fase monômero. Entendendo então que POL-2 é produzido quase totalmente nas duas fases reacionais, pode-se inferir que a formação de polímero na fase polímero deve ser baixa, seja devido à baixa taxa de reação ou ao pequeno volume da fase. Se neste mesmo perfil de temperatura POL-1 foi produzido sob controle difusional (pelo menos a partir da zona #3), conclui-se que $Mw_{POL-2} < Mw_{POL-1}$, fato observado industrialmente. Observa-se também neste caso, que embora as resinas tenham Mw diferentes, elas possuem índice de fluidez semelhantes ($MI_{POL-2} \approx MI_{POL-1}$). Além disso, é sabido que resinas com MI semelhantes têm peso molecular numérico semelhantes, e assim tem-se $Mn_{POL-2} \approx Mn_{POL-1}$. Pela Eq. (IV.18), deduz-se então que $PD_{POL-2} < PD_{POL-1}$, ou seja, MWD_{POL-2} é mais estreita que a MWD_{POL-1} , o que é observado industrialmente e inferido por medições laboratoriais da razão de inchamento (SR, *Swell Ratio*).

Uma explicação semelhante para estreitamento da MWD do POL-2 também pode ser dada a partir do controle difusional. Se por um lado o controle difusional afeta as reações de propação e terminação (com efeito direto no peso molecular), o mesmo não acontece com a reação de transferência de cadeia para polímero, responsável pela formação de LCB, nem formação de ligações cruzadas e ramificações, responsáveis por tais características. Nessa reação o centro ativo do radical pode atacar qualquer parte da cadeia polimérica. Por isso, pouco sofrem dificuldade de mobilidade devido à concentração de polímero no meio, mas são proporcionais à concentração. Assim, essa reação de transferência ocorre em abundância na fase polímero e praticamente inexiste na fase monômero. Ou seja, o polímero formado na fase polímero possui alto grau de LCB (responsável pelo alargamento da MWD) (LCB^{H}) e alto peso molecular, quando comparado ao polímero formado na fase monômero (*LCB^L*). Por fim, o POL-2 também tem contribuição do polímero produzido na zona #12, onde a alta temperatura favorece o aumento do grau de LCB ($LCB^{\#12}$), como ilustrado na Eq. (IV.21). Assim, de forma análoga à avaliação feita para explicação do baixo peso molecular, o grau de ramificação de POL-2 (LCB_{POL-2}) terá característica significativas daquele produzido na fase monômero.

$$LCB_{POL-2} = f(LCB^{L} \downarrow, LCB^{H} \uparrow, LCB^{\#12} \uparrow)$$
(IV.21)

Obviamente, toda essa análise qualitativa pode sofrer alterações, uma vez que as curvas de separação de fases sofrem forte efeito de propriedades morfológicas do polímero, como peso molecular médio, polidispersão, grau de ramificação, etc. O aumento da polidispersão, por exemplo, diminui a inflexão da curva de equilíbrio, aumentado o valor de x_{pol}^{H} para uma mesma temperatura, o que torna a região de duas fases maior (maiores detalhes estão apresentados no Capítulo V desta tese).

Yuri Guerrieri, Tese D.Sc., PEI/UFBA - 2017

Cp. IV. Termodinâmica e a Separação de Fases em Reatores Autoclave de Polimerização de Etileno a Alta Pressão / Thermodynamic and Phase Separation in High Pressure Autoclave Ethylene Polymerization Reactor

Embora a geração de polímero na fase polímero pareça ser baixa, o seu efeito é perceptível, em especial pela observação do microgéis no produto final. Toda a análise apresentada anteriormente, juntamente como o registro das observações industriais corroboram para a tese de que a reação de polimerização do PEBD em Modo Duas Fases acontece em ambas as fases. Assim, uma análise mais rigosora requer a descriação mais detalhada do diagrama de fases, conjugado à um modelo de polimerização que contemple a existência de reação em ambas as fases, e a estimação de propriedades. Adicionalmente, recomendá-se a adicação de equações no modelo cinético, que promovam a formação de LCB, como β-cisão com radical interno e reação com dupla ligação terminal. Maiores detalhes sobre a cinética de polimerização e seus efeitos na morfologia do polímero podem ser encontrados no Apêndices B desta tese.

IV.4. Conclusões

Este trabalho apresentou uma análise qualitativa do perfil de separação de fases em reatores de polimerização de etileno à alta pressão. Foi mostrado o efeito que a separação de fases tem em variáveis operacionais e de qualidade do produto. Aqui a modelagem do reator foi feita considerando um modelo cinético simplificado e o equilíbrio de fases e o cálculo do volume molar foram feitos utilizando a equação de estado PC-SAFT.

As simulações indicam que durante a operação em Modo Duas Fases, nem todo o leito reacional se encontra de fato dividido em duas fases. A região operacional que se encontra dividida em duas fases aumenta conforme a redução da pressão operacional, perfil de temperatura e conversão do reator. O entendimento e quantificação das propriedades de cada fase é fundamental para o desenvolvimento de modelos que abordem a reação de polimerização tanto na fase monômero e fase polímero. Análises preliminares indicam que esta abordagem é capaz de explicar algumas propriedades do polímero quando operadas condição em Modo Duas Fases.

IV.5. Conclusions

This work presented a qualitative analysis of the phase separation profile in ethylene polymerization reactors at high pressure. The effect that phase separation has on operational and product quality variables has been shown. Here the reactor modeling was done considering a simplified kinetic model, and the phase equilibria and the molar volume calculation were done using the PC-SAFT equation of state.

The simulations indicate that during the operation in Two-Phase Mode, not all the reactor is totally divided into two phases. The operational region that is divided into two phases increases according to the reduction of the operating pressure, temperature profile and conversion in the reactor. The understanding and quantification of the properties of each phase is fundamental for the development of models that address the polymerization reaction in both the monomer and polymer phases. Preliminary analyzes indicate that this approach is capable of explaining some properties of the polymer when operated in Two-Phase Mode.

IV.6. Referências

- Bokis, C.P., Ramanathan, S., Franjione, J., Buchelli, A., Call, M. L., Brown, A. L., Physical Properties, Reactor Modeling, and Polymerization Kinetics in the Low-Density Polyethylene Tubular Reactor Process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 1017-1030, 2002.
- Buback, M. Free-Radical Polymerization up to High Conversion. A General Kinetic Treatment, *Makromol. Chem.*, v. 191, 1575-1587, 1990.
- Chan, W-M.; Hamielec, A.E.; Gloor, P.E., A Kinetic Model for Olefin Polymerization in High-Pressure Autoclave Reactors, *AIChE Journal*, v. 39, nº 1, p. 111-126, 1993.
- Constantin, E. Machon, J.P., High Pressure Radical Polymerization of Ethylene with Nitrogen, *Eur. Polym. J.*, v. 14, p. 703-708, 1978.
- De Loos, T. H. W.; Poot, W.; Diepen, G. A. M. Fluid Phase Equilibria in the System Polyethylene + Ethylene. 1. Systems of Linear Polyethylene + Ethylene at High Pressure. *Macromolecules*, v. 16, p. 111-117, 1983.
- Folie, B.; Radosz, M., Phase Equilibria in High-Pressures Polyethylene Technology, Ind. Eng. Chem. Res., v. 34, p. 1501-1516, 1995.
- Ghiass, M.; Hutchinson, R. A. Simulation of Free Radical High-Pressure Copolymerization in a Multi-zone Autoclave Reactor: Compartment Model Investigation. *Macromol. Symp.*, v. 206, p. 443-456, 2004.
- Gross, J.; Sadowski, G., Application of perturbed theory to hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains, *Fluid Phase Equilibria*, v. 168, p. 183-199, 2000.
- Gross, J.; Sadowski, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 1244-1260, 2001.
- Gross, J.; Sadowski, G. Modeling Polymer Systems Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 1084-1093, 2002.

- Guerrieri, Y; Costa, G. M. N.; Santana, G.; Embiruçu, M. A Simple and Robust Liquid-Liquid Flash Algorithm for Binary Polymer Solutions, COBEQ, 2012.
- Kiparissides, C.; Verros, G.; MacGragor, J. F. Mathematical Modeling, Optimization, and Quality Control of High-Pressure Ethylene Polymerization Reactors, J.M.S., *Rev. Macromol. Chem. Phys*, C33(4), p. 437-527, 1993.
- Krenz, R. A. Behaviour of Polydisperse Polyethylene Solutions using the Modified Sanchez-Lacombe Equation of State. *Ph.D. Thesis*, University of Calgary, Calgary, Canada, 2005.
- Krenz, R. A.; Laursen T.; Heidemann, R. A. The Modified Sanchez-Lacombe Equation of State Applied to Polydisperse Polyethylene Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 10664–10681, 2009.
- Luft, G.; Lim, P. C.; Yokawa, M. Untersuchung der teilschritte der ethylen-hochdruckpolymerisation, 1. Druckabhängigkeit der einzelnen geschwindigkeitskonstanten, *Makromol. Chem.*, v. 184, p. 207-216, 1983.
- Ohshima, M.; Tanigaki, M., Quality Control of Polymer Production Process, *Journal of Process Control*, v. 10, p. 135-148, 2000.
- Ullmann Encyclopedia of Industrial Chemistry, Plastics, Properties and Testing to Polyvinyl Compounds, v. A21, Ed. VCH, 1992.

Capítulo V. Um Algoritmo de Separação Líquido-Líquido Simples para Soluções Poliméricas Binárias

Resumo

O equilíbrio de fases Líquido-Líquido (LL) em soluções assimétricas, tais como polímeros e monômero (ou solventes), são difíceis de modelar. Se for requerido um cálculo de flash, um algoritmo de flash líquido-líquido apropriado deve ser utilizado. Algoritmos clássicos, com solução simultânea de balanço de material e equações de equilíbrio usando procedimentos iterativos como Newton ou álgebra de bloco, ou alternativos tal como técnicas de otimização, tiveram algum sucesso. No entanto, eles são muito sensíveis à estimativa inicial. Uma estimativa inicial ruim pode levar a soluções erradas ou tendenciosas. O objetivo deste capítulo é propor um algoritmo baseado em um procedimento confiável de geração de estimativas iniciais acoplado a um método de solução de sistema de equações não lineares para resolver o problema do flash líquido-líquido para soluções poliméricas binárias (polímero + monômero ou solvente). O procedimento de geração de estimativa inicial é baseado na realizabilidade física do problema e usa o método de bisseção. Além disso, para avaliar o algoritmo proposto, os métodos iterativos de Newton e álgebra de blocos (BAS, Block Algebra Simultaneous), foram utilizados como métodos padrão de resolução de equações dos sistemas não lineares. As equações de estado (EdE) SAFT (teoria estatística de fluidos associativos) e PC-SAFT (teoria estatística de fluidos associativos com cadeia perturbada) foram utilizadas para calcular os coeficientes de fugacidade requeridos pelas equações de equilíbrio termodinâmico. A abordagem é ilustrada com um exemplo de fracionamento de um único estágio de polietileno e polipropileno em diferentes solventes (etileno, n-pentano e n-propano), incluindo condições sub e supercríticas. Os resultados mostram que o algoritmo proposto é capaz de calcular detalhadamente a composição de ambos os lados da curva de equilíbrio (fase rica em solvente e fase rica em polímero). Os detalhes na descrição da fase rica em solvente mostram uma redução significativa da composição de polímero nesta fase a pressões elevadas com este valor tendendo à zero.

Palavras-chave: Equilíbrio Líquido-Líquido; Algoritmo de Flash; Sistemas

Poliméricos.

Chapter V. A Simple Liquid-Liquid Flash Algorithm for Binary Polymer Solutions

Abstract

Liquid-Liquid (LL) phase equilibria in asymmetric solutions that contain very large and very small components, such as polymers and monomer (or solvents), are difficult to model. To accomplish this task a LL flash algorithm is required. Classical algorithms with simultaneous solution of material balance and equilibria equations using Newton-type iterative procedures or using block algebra, or alternatives algorithm such as optimization techniques have had some success. However, they are very sensitive to the initial guess. A poor initial guess can lead to wrong or biased solutions. The aim of this chapter is to propose a simple algorithm based on a reliable initial guess generating procedure coupled with a nonlinear equation system method to solve liquidliquid flash for binary polymer solutions (polymer + monomer or solvent). The initial guess generating procedure is founded on a physically-based reasoning of the problem and uses the bisection method. Furthermore, to evaluate the whole algorithm a Newton iterative procedure and Block Algebra Simultaneous (BAS) were used as standard nonlinear system equation solver methods. SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) and PC-SAFT (Perturbed-Chain SAFT) equations of state (EOS) are used to calculate fugacity coefficients required by the thermodynamic equilibrium equations. The approach is illustrated with an example of a single-stage fractionation of polyethylene and polypropylene in different solvents (ethylene, n-pentane and n-propane), including sub- and supercritical conditions. The results show that the proposed algorithm is capable to calculate in detail the composition of both sides of the equilibrium curve (solvent- and polymer-rich phase). Details in the description of solvent-rich phase show significant reduction of the polymer composition in this phase at high pressures with this value eventually tending to zero.

Keywords: Liquid-Liquid Equilibria; Flash Algorithm; Polymer Systems.

V.1.Introduction

Phase equilibria problems are commonly found at different steps in chemical processes. For example, it can be found in the purification stage (*e.g.*: extraction or distillation) or in the reaction stage (with two- or three-phase reactors). For a safe and efficient plant operation it is necessary to know the amount of species involved in each phase. For systems involving polymers there are great challenges to be overcome: a) there are few reliable thermodynamic models, especially in solvent supercritical conditions (Kirby and McHugh, 1999); b) the effect of polymer molecular weight and polydispersity on phase equilibria; and c) numerical problems that arise especially in liquid-liquid (LL) or multiphase equilibria problems.

The component K factor (or equilibrium constant) is the ratio between the molar fraction of the component in the solvent-rich liquid phase and that in the polymer-rich liquid phase. It can also be defined as the ratio of fugacity coefficients of the component in polymer-rich phase and solvent-rich phase. In asymmetric systems, such as polymer-solvent solutions, the K constant is strongly influenced by polymer molecular weight (Mw) and it leads to a very nonlinear system. Figure V.1 illustrates the hard nonlinear decrease of polyethylene K equilibrium constant in an ethylene/ polyethylene LL equilibrium system at 150 °C versus equilibrium pressure using PC-SAFT equation of state. These values are presented in Table V.1.



Figure V.1. Polyethylene *K* constants in ethylene/ polyethylene (Mw = 165 kg/mol) LL equilibrium at 150 °C using PC-SAFT equation of state.

Р	x_2^H	x_2^L	K_{pol}	Р	x_2^H	x_2^L	K_{pol}
[bar]	[-]	[-]	[-]	[bar]	[-]	[-]	[-]
1550	5.078.10-2	1.858.10-2	3.560.10-1	1310	2.262.10-1	1.139·10 ⁻⁶	3.895·10 ⁻⁶
1520	8.221.10-2	6.980·10 ⁻³	7.937.10-2	1280	2.454.10-1	1.359·10 ⁻⁶	4.176·10 ⁻⁷
1490	$1.062 \cdot 10^{-1}$	3.015.10-3	2.568.10-2	1250	2.647.10-1	1.191·10 ⁻⁸	3.298.10-8
1460	$1.278 \cdot 10^{-1}$	1.231.10-3	8.447·10 ⁻³	1220	2.839.10-1	7.593·10 ⁻⁹	1.857·10 ⁻⁹
1430	1.482.10-1	4.471·10 ⁻⁴	2.574·10 ⁻³	1190	3.032.10-1	6.177·10 ⁻¹¹	7.185.10-11
1400	1.681.10-1	1.386.10-4	6.861·10 ⁻⁴	1160	3.225 • 10-1	3.015.10-11	1.834.10-12
1370	1.876.10-1	3.537.10-5	1.532.10-4	1130	3.419.10-1	3.010.10-11	2.952·10 ⁻¹⁴
1340	2.070.10-1	7.205.10-6	2.761.10-5	1100	3.612.10-1	3.010.10-11	2.849·10 ⁻¹⁶

Table V.1. Polyethylene K constants in ethylene/ polyethylene LL equilibrium at 150 °C using PC-SAFT equation of state

Similar behavior can be seen in Table V.2 where the K constant decreases hardly with increasing Mw. It means that as bigger the molecular weight as smaller the quantity of polymer in the monomer-rich phase.

Table V.2. Polyethylene *K* constants in ethylene/ polyethylene LL equilibrium at 150 °C and 1300 bar with different *Mw* using PC-SAFT equation of state

<i>Mw</i> [/kg/mol]	K_{pol}
82.5	5.640.10-4
165	1.911·10 ⁻⁶
330	1.842.10-12
660	9.631.10-24

Cp. V. Um Algoritmo Simples de Separação Líquido-Líquido para Soluções Poliméricas Binárias / A Simple Liquid-Liquid Flash Algorithm for Binary Polymer Solutions

To achieve a rigorous phase equilibria description, it is necessary to solve all the phase equilibrium, material balance and constraint equations that constitute a nonlinear algebraic system of equations. There are several algorithms (called flash algorithms) to solve this type of problem. The Rachford-Rice (RR) algorithm [a conventional approach developed for vapor-liquid (VL) equilibria in symmetric systems] (Rachford and Rice, 1952), the mono and multivariable iterative Newton-Raphson (NR) (Henley and Seader, 1981; Smith *et al.*, 2004), the Block-Algebra Simultaneous (BAS) (Chen *et al.*, 1993) and Optimization Techniques (OT) (Costa *et al.*, 2011) were all developed for VL and LL equilibria.

In their algorithm Rachford and Rice (1952) re-wrote the restriction of the mole light and heavy fractions phases as a unique function. As a result, the flash equations system can be reduced to just one monotonic nonlinear equation (a function of the vaporized fraction) that is solved by standard numerical methods. This modification is commonly used by current algorithms, where the equilibrium constant is now calculated using equations of state or equivalent. However, the convergence problems due to asymmetry of the molecules continued. In this way, algorithms in the literature for flash calculations use the monovariable iterative NR algorithms in their solution (Henley and Seader, 1981; Smith *et al.*, 2004) but many of them are not very robust (it does not solve the system of equations simultaneously and depend highly of initial guess for phases composition). A more robust algorithm to solve both VL and LL problems ideally solves all equations (equilibria, material balances and constraints) simultaneously. In this case the multivariable NR, BAS or OT algorithms can be used. However, all these simultaneous solution algorithms may experience serious convergence problems due to poor initial guesses too.

Therefore, the aim of this work is to develop a simple single-stage flash algorithm for liquid-liquid equilibria in asymmetric binary solutions, such as those of polymer in supercritical monomer/ solvent. Different of the most papers available in the literature which only present temperature or pressure equilibrium calculations, this algorithm is able to calculate both sides of the T-P phase equilibrium curve. Its core is its initial guess generating procedure, that is founded on a physically-based reasoning approach and uses the bisection method. This procedure is further coupled with the standard NR or BAS methods. In order to evaluate the proposed algorithm, two thermodynamic models, equations of state (EOS) SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) and PC-SAFT (Perturbed-Chain SAFT), are used. Some works such as Huang and Radosz (1991) (SAFT), Costa *et al.* (2010) (PC-SAFT) and Gross and Sadowski (2001, 2002) (PC-SAFT) have demonstrated that these models are able to predict phase equilibria in solutions containing both large molecules, such as polymers, and small supercritical molecules.

V.2. Formulation and Algorithm for an Isotherm Flash

An example of a typical isotherm flash problem for two-phase equilibria at constant pressure is to solve the system of material balance (B), equilibrium (E), and constraint (C) equations given in Eq. (V.1):

$$f = \begin{cases} f_i^B = z_i - (1 - \beta) \cdot x_i^H - \beta \cdot x_i^L = 0 & i = 1, 2, ..., NC \\ f_i^E = x_i^L - K_i \cdot x_i^H = 0 & i = 1, 2, ..., NC \\ f^C = \sum_i x_i^H - \sum_i x_i^L = 0 \end{cases}$$
(V.1)

where β is the ratio between the total molar flow rate of the solvent-rich phase and that of the feed stream, *NC* is the number of species in the mixture, x_i^H , x_i^L and z_i are the molar fractions of component *i*, respectively in polymer-rich liquid phase, solvent-rich liquid phase and feed stream, and K_i is the component separation factor (*K* factor or equilibrium constant) of component *i* which is defined as x_i^L/x_i^H . These K_i factors are obtained from a thermodynamic model and can be derived, for example, by an EOS. In this case, the nonlinear algebraic system composed by $2 \cdot NC+1$ equations is defined and β , x_i^H and x_i^L are considered as the $2 \cdot NC+1$ unknown variables.

The numerical problem [defined in Eq. (V.1)] to be solved can be divided into four steps, as shown in the diagram depicted in Figure V.2. In the first two steps a simplified flash problem is solved, the third step is used to generate the initial guess when none solution (normally near to the threshold point) is found in the first step, and the solution of these steps are used as the initial guess of Step 4.



Figure V.2. Flow diagram of the algorithm for LL flash calculations.

As all polymers analyzed in this work were treated as monodisperse, the term threshold point could be replaced by UCSP (Upper Critical Solution Pressure). However, as some of the polymers are markedly polydisperse, the term threshold point is the most appropriate and applicable to all cases, and therefore it will be used throughout this work.

V.2.1. Step 1 - Calculating the Root of the Polymer Rich (Heavy) Liquid Phase

The first step in this method is to solve a simplified flash problem. To simplify the problem, it is assumed the polymer composition in light phase to be zero. This is a plausible assumption since experimental data of liquid-liquid equilibrium for polymer systems show that the light phase is really poor in polymer. Thus, this is indeed a further problem that increases the difficulty in the convergence of the rigorous system of equations. By using this new approach, the convergence of this first step is easy because it is necessary to evaluate only the root of just one function as will be detailed in the next equations. For the binary system solvent (1)/ polymer (2) the material balance, equilibrium and constraint equations presented in Eq. (IV.19) are described in detail in Eqs. (V.2)-(V.5), where H and L refer to heavy and light phases, respectively.

Component Balances

$$z_{1} = (1 - \beta) \cdot x_{1}^{H} + \beta \cdot x_{1}^{L}$$
(V.2)

$$z_2 = (1 - \beta) \cdot x_2^H + \beta \cdot x_2^L \tag{V.3}$$

Equilibrium Equations

$$x_{1}^{L} = K_{1} \cdot x_{1}^{H} \quad \because \quad K_{1} = \frac{\phi_{1}^{H}(T, P, \bar{x}^{H})}{\phi_{1}^{L}(T, P, \bar{x}^{L})}$$
(V.4)

$$x_{2}^{L} = K_{2} \cdot x_{2}^{H} \quad \because \quad K_{1} = \frac{\phi_{1}^{H} \left(T, P, \bar{x}^{H} \right)}{\phi_{1}^{L} \left(T, P, \bar{x}^{L} \right)}$$
(V.5)

As the quantity of polymer in the liquid light phase is negligible $(x_2^L = 0)$ it is pointless to define the polymer equilibrium equation [Eq. (V.5)]. With this assumption, $x_1^L + x_2^L = 1 \Rightarrow x_1^L = 1$ and as T, P and \bar{x}^L are specified K_1 is solely a function of x_2^H . Thus, using $x_1^H + x_2^H = 1 \Rightarrow x_2^H = 1 - x_1^H$, Eq. (V.4) can be re-written easily as Eq. (V.6) where x_2^H (the polymer composition in the liquid heavy phase) is the unknown of function f. In this case x_2^H can be easily found using simple and robust search root algorithms such as the bisection method.

$$x_{2}^{H} = \frac{K_{1}(x_{2}^{H}) - 1}{K_{1}(x_{2}^{H})} \therefore f(x_{2}^{H}) = \frac{K_{1}(x_{2}^{H}) - 1}{K_{1}(x_{2}^{H})} - x_{2}^{H} = 0$$
(V.6)

Although the approach $(x_2^L = 0)$ used in Step 1 is very reasonable, it is not strictly true. Considering the amount of polymer in the light phase equal zero implies

the absence of polymer thermodynamic equilibrium. Therefore, since polymer is effectively present in both phases, it is also necessary to consider its equilibrium equation [Eq. (V.5)]. This is achieved by solving the system of equations and calculating the true composition of the light phase. In this case, using only the Step 1 results, it would be possible to try to solve the flash equations using the following initial guess: the x_2^H value evaluated in Step 1 and a near-zero x_2^L value. However, the great differences between these values may cause convergence problems. Therefore, Step 2 is very important because it provides a better initial guess for the polymer molar fraction in the light liquid phase (x_2^L).

V.2.2. Step 2 - Calculating the Root of the Monomer/ Solvent Rich (Light) Liquid Phase

The approach proposed in this step is to evaluate the equilibrium compositions according to Eq. (V.5). Since x_2^L is very small, this implies that $x_1^L \approx 1$ (not far from the condition considered in Step 1). This means that after the equilibrium established a very small amount of the total polymer present in the system moves to the light liquid phase, which makes the amount of polymer in the heavy phase virtually unchanged. Thus, the distribution of the solvent and the polymer between the phases in this calculation step is very close to the distribution assumed in Step 1. Consequently, the value of x_2^H used in Step 2 can be the same calculated in Step 1. In other words, it is considered that the amount of polymer in the light phase is so small that it does not affect the solvent equilibrium constant (K_1) used for x_2^H calculation in Step 1. Also, since the amount of polymer (2) in the light phase is very small, it hardly affects the composition of the solvent in this phase. Thus, using the x_2^H value previously calculated in Step 1, the polymer equilibrium equation [Eq. (V.5)] can be re-written as Eq. (V.7) and its solution provides the only unknown x_2^L :

$$f(x_2^L) = x_2^H \cdot K_2(x_2^L) - x_2^L = 0$$
(V.7)

Cp. V. Um Algoritmo Simples de Separação Líquido-Líquido para Soluções Poliméricas Binárias / A Simple Liquid-Liquid Flash Algorithm for Binary Polymer Solutions

The third variable that should be calculated is the ratio between the total mass flow rate of the solvent-rich phase and that of the feed stream (β). As x_2^H and x_2^L are known β can be calculated by Eq. (V.8):

$$\beta = \frac{z_2 - x_2^H}{x_2^L - x_2^H} \tag{V.8}$$

V.2.3. Step 3 - Calculating Equilibrium Pressure

For a flash calculation, the feed composition \bar{z} should be located inside the phase diagram the equilibrium. However, as previously stated, when close to the threshold point Step 1 will not find the root. In this case, it is necessary an additional procedure. It is carried out an equilibrium calculation at temperature T and feed composition \bar{z} specified conditions where it is found the equilibrium pressure P*. Thus, similar to Step 1, Eq. (V.4) can be re-written easily as Eq. (V.9), where P^* is the unknown of function f and $x_2^H = z_2$ (this pressure will be used to define the initial guess of \bar{x}^H , \bar{x}^L and β in Step 4.):

$$x_2^H = \frac{K_1(P^*) - 1}{K_1(P^*)} \therefore f(P) = \frac{K_1(P^*) - 1}{K_1(P^*)} - x_2^H = 0$$
(V.9)

An important point of this algorithm is that the search of P^* is performed with the bisection method. The pressure P^* is the root of Eq. (V.9) and thus the condition T, P^* and \bar{z} is used to find x_2^L and β (Step 2). These values of \bar{x}^H , \triangleright and \triangleright are used as a good initial guess to the Newton method (Step 4) to determine their values in the condition T, P and \bar{z} .

V.2.4. Bisection Method in Steps 1, 2 and 3 - Limits Definition of the Roots Search

Since the bisection method is a confinement method where only one root must be found in a given interval, it is necessary to correctly choose the search limits. To find the root of the heavy liquid phase the bisection method lower boundary (*LB*) should be a small value. The upper boundary (*UB*) can be easily defined by a value less than 1, and the value adopted here is $x_{2,UB}^{H} = 0.7$ (in mass). A proper boundary limits definition ensures that there is only one root in the interval, and the respective function value can be evaluated through Eq. (V.6). Similarly, to find the root of the light liquid phase the value $x_{2}^{L} = 0$ (or a value closer to zero) may be adopted for *LB*, the *UB* value should be small and the respective function value can be evaluated through Eq. (V.7). In summary, the limits should be defined based on z_{2} value such that $0 < x_{2}^{L} < z_{2}$ and $z_{2} < x_{2}^{H} < 0.7$.

Although the boundaries to search the root are well established, it is not necessary to search it over the entire range. Therefore, to overcome this drawback $x_{2,LB}^{H}$ and $x_{2,UB}^{L}$ values are defined in a different way. In the first case, using Eq. (V.6) and starting from $x_{2,UB}^{H}$, $f(x_{2}^{H})$ is successively evaluated with decreasing x_{2}^{H} values until the sign of the function changes, so that this x_{2}^{H} value defines $x_{2,LB}^{H}$. A similar procedure is carried out to find $x_{2,UB}^{L}$, starting from $x_{2,LB}^{L}$ and evaluating $f(x_{2}^{L})$ using Eq. (V.7) with increasing x_{2}^{L} values. For both cases, we use a step (Δ) defined by Eq. (V.10):

$$\Delta_{\alpha} = \frac{\alpha_{2,UB} - \alpha_{2,LB}}{n-1} \qquad \alpha = x^{H}, x^{L}$$
(V.10)

where UB is the upper boundary value, LB is the low boundary value, and n is the number of values in which the interval is divided (we used n = 100).

To make the algorithm more efficient, new ranges to search the root can be defined based on the step Δ . That is, the final value of $x_{2,UB}$ and $y_{2,LB}$ are the values prior to the sign change of the function. When the sign changes, it means that the root is within the range defined by Δ . Thus, $\delta_{L,LB} < x_2^L < \delta_{L,UB}$ and $\delta_{H,LB} < x_2^H < \delta_{H,UB}$, where $\Delta_{x^L} = \delta_{L,UB} - \delta_{L,LB}$ and $\Delta_{x^H} = \delta_{H,UB} - \delta_{H,LB}$.

Cp. V. Um Algoritmo Simples de Separação Líquido-Líquido para Soluções Poliméricas Binárias / A Simple Liquid-Liquid Flash Algorithm for Binary Polymer Solutions

After the limits definition, the bisection method is applied to find the roots in the respective search ranges. If there is no sign change, there is no root in the specified temperature and pressure. This can occur in two conditions: i) in fact there is no solution because the system is situated in the one phase region (*e.g.*, at high pressures); ii) close to the threshold point the Step 1 may fail to generate the initial guess, or erroneously pointing out that there is no root at the specified temperature and pressure. In both cases the algorithm must follow to an alternative way to generate the initial guess (Step 3).

The definition of the interval of searching for the equilibrium pressure (P^*) can use a similar strategy to that used in Steps 1 and 2, however defining Δ by increase or decrease of the system pressure *P* (reference pressure). An alternative slightly different, and which was used in the modeling presented here, define fixed boundaries based on the measured pressure according to $0.7 \cdot P^* < P < 1.3 \cdot P^*$.

To illustrate the algorithm's operation we can observe the points A, B, C and D at the phase diagram in Figure V.3. Regarding to the condition expressed by T_A , P_A and \overline{z}_A (point A) the algorithm will search the root of the heavy phase by Step 1 ($x_2^L = 0$). As in this condition this approach is true, the root is found and the algorithm goes to Step 2 (calculation of x_2^L and β) and then to the following steps.



Figure V.3. Different scenarios in the phase diagram for LL flash.

Concerning the condition T_B , P_B and \overline{z}_B (point B) the algorithm will search the root of the heavy phase by Step 1 ($x_2^L = 0$). However, it will not find a root. Thereafter it will search a new pressure in which occurs the separation to the given T_B and z_B , maintaining the consideration of $x_2^L = 0$. Therefore, the algorithm searches P^* . At this point Step 2 is started, considering that the values of x_2^L and β are calculated at pressure P^* (identified by point B* in Figure V.3). Although \overline{x}^H , \overline{x}^L and β have being calculated at $P^* < P_B$, these values are used as good initial guesses to determine the true \overline{x}^H , \overline{x}^L and β in the condition T_B , P_B and \overline{z}_B in Step 4. In this case, as the point B is in the region of one phase, the Step 4 will not converge and this will generate a FLAG indicating that the point is in the one phase region.

For the condition expressed by T_C , P_C and \overline{z}_C (point C) the algorithm will search the root of the heavy liquid phase by Step 1 ($x_2^L = 0$), however it will not find the root, because x_2^L is not negligible at this condition. Thereafter, it starts to search the P^* given by T_C and \overline{z}_C , similar to what was done with the point B, here identified by point C* in Figure V.3. At these conditions the algorithm continues to Step 2 but the values of x_2^L e β are calculated in the pressure P^* . In this case \overline{x}^H , \overline{x}^L and β were calculated in a condition of $P^* > P_C$, and these values will be the initial guesses for Step 4. In this case, as point C is situated in the two phases region, the Step 4 will converge and notify the true value in the condition T_C , P_C and \overline{z}_C .

The analysis of point D is similar to that of point B. The root on Step 1 will not be found and it will be determined the pressure P^* by the bisection method. The values of \bar{x}^H , \bar{x}^L and β determined in this P^* will be used as initial guesses for Step 4. As there will be no convergence, the algorithm will indicate that the point is located in the one phase region.

V.2.5. Step 4 - Calculating Flash Separation Roots

The Step 4 of the proposed algorithm consists to recalculate the flash separation defined by Eq. (IV.19) using the solutions (\bar{x}^H , \bar{x}^L and β) found in Steps 1 (or 3) and 2 as initial guess. Rigorously, at this step any flash algorithm where *T*, *P* and \bar{z} are specified can be used. In the results shown in the next section this system of equations was solved simultaneously using the BAS method (Chen *et al.*, 1993), after the three previews steps. For the systems evaluated here, Step 4 was also solved with the NR method and no differences were observed when compared with the BAS method.

The aim of the proposed algorithm is not the construction of a full equilibrium curve, but it can easily be achieved by adding a new step and using some numerical procedures already presented here. It can be assumed that the curve is complete when the compositions of the polymer in the light (x_2^L) and heavy (x_2^H) phases are equal, within a predetermined tolerance (*e.g.*, equal to 10^{-06}). In this case, a threshold point is achieved.

V.3. Results and Discussion

The performance of the proposed algorithm was investigated for a wide range of liquid-liquid phase diagrams using SAFT and PC-SAFT models. Different types of polyolefins (essentially polyethylenes and polypropylenes) solutions were used with non-associating solvents typically present in industrial processes, such as alkanes and alkenes. Details about SAFT and PC-SAFT EOS and their parameters can be found elsewhere [*e.g.*: Huang and Radosz (1990, 1991) for SAFT and Gross and Sadowski (2000, 2001) for PC-SAFT].

Here we consider binary systems, and due to it the polymer must be considered monodisperse. For this reason, the polymer polydispersity and degree of branching, which have a strong influence on LL equilibrium (de Loos *et al.*, 1983; Krenz, 2005), were also not considered in the calculations. For SAFT and PC-SAFT EOS this influence should be addressed considering the polymer as polydisperse. Due to this, morphology effects are incorporated by the binary interaction parameters (k_{ij}).

The algorithm implementation was done in Fortran language and the bisection method was chosen for find the root of nonlinear equations due to it guaranteed
convergence. Although, generally, this method requires many iterations, it is not implying in damages in its processing speed.

V.3.1. Resins Characteristics and Parameters

Table V.3 presents the characteristics of the polymers present in the binary systems studied. It presents 8 binary systems constituted by low density polyethylene (LDPE), high density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP).

Solvent	Resin	<i>Mw</i> [kg/mol]	Mw/Mn	Degree of branching	System	References
ethylene	LDPE-1	165	8.56	-	supercritical	Müller (1996)
	LDPE-2	229	12	1.2	supercritical	Krenz (2005)
	LDPE-3	223	7.4	2	supercritical	Krenz (2005)
	HDPE-1	118	2.74	-	supercritical	de Loos et al. (1983)
	HDPE-2	9.2	1.21	-	supercritical	de Loos et al. (1983)
n-pentane	HDPE-3	131.4	6.77	-	subcritical	Kiran <i>et al.</i> (1994)
	PP-1	50.4	2.2	-	subcritical	Martin et al. (1999)
propane	PP-2	290	4.4	-	supercritical	Whaley <i>et al.</i> (1997)

Table V.3. Resins characteristics and references of experimental data

The k_{ij} were estimated in this work for both equations of state using binary experimental data of the ELL heavy phase (see references in Table V.3) by the minimization of the objective function J [Eq. (V.11)] using a Nelder-Mead Simplex algorithm (Nelder and Mead, 1964). In it, *exp* is the experimental value, *calc* is the calculated value by SAFT or PC-SAFT models and P is the thermodynamic equilibrium pressure calculated using a generic bubble-P type algorithm. Some k_{ij} were better

adjusted as temperature function while others were constant. All of them are summarized in Table V.4.

$$\begin{cases}
Min \quad J = \sum_{i} \left(P_{exp,i} - P_{calc,i} \right)^2 \\
s.t. \quad k_{ij}
\end{cases}$$
(V.11)

Sustam	k_{ij}					
System	PC-SAFT	SAFT				
ethylene/LDPE-1	0.03820	0.05358				
ethylene/LDPE-2	0.03940	0.05445				
ethylene/LDPE-3	0.03826	0.05262				
ethylene/HDPE-1	$1.053 \cdot 10^{-05} \cdot T[K] + 3.600 \cdot 10^{-02}$	$9.341 \cdot 10^{-05} \cdot T[K] + 2.617 \cdot 10^{-02}$				
n-pentane/HDPE-3	-0.001670	0.01000				
n-pentane/PP-1	0.01370	-0.03370				
propane/PP-2	0.02422	$1.055 \cdot 10^{-04} \cdot T[K] + 2.358 \cdot 10^{-02}$				

Table V.4. Binary interaction parameters (BIP)

Table V.5 shows the pure components parameters for the systems studied here. For polymers the segment number m is conveniently given here as a ratio of the molecular weight Mw.

	PC-	-SAFT*		SAFT**		
Component	т	σ	ɛ∕k	т	σ	ɛ∕k
	[-]	[Å]	[K]	[-]	[Å]	[K]
Ethylene	1.5930	3.4450	176.47	1.464	18.157	212.060
Ethane	1.6069	3.5206	191.42	1.941	14.460	191.44
propane	2.0020	3.6184	208.11	2.696	13.457	193.03
n-pentane	2.6896	3.7729	231.20	4.091	12.533	200.02
HDPE	0.0263 <i>·Mw</i>	4.0217	252	0.05096 <i>·M</i> w	12	210
LDPE	0.0263 <i>·Mw</i>	4.0217	249.5	0.05096 <i>·M</i> w	12	216.15
РР	0.02305 <i>·M</i> w	4.1	217.0	0.031 <i>·M</i> w	12	195.89

Table V.5. Pure-component parameters for PC-SAFT and SAFT EOS (parameters

available in literature)

*Gross and Sadowski (2001, 2002);

** Huang and Radosz (1991); Dariva et al. (2001).

V.3.2. Application to Polyethylene Systems

The LDPE-1 resin is not a typical LPDE resin, especially because it does not have a high Mw value nor a high polydispersity (ratio Mw/Mn) value, and resins with such characteristics are usually easier to be modeled (consider it monodisperse is a good approach). Its experimental data and modeling with PC-SAFT are available in Müller (1996) and Gross and Sadowski (2002), respectively. LDPE-2 and LDPE-3 are quite peculiar. Although they have similar Mw values and represent commercial LDPE resins better than the first one, their polydispersity and branching degree values are different. These two characteristics change the LL equilibria behavior in a quite important way and both are indirectly computed in estimated interaction parameter kij. Their experimental data and modeling with Sanchez-Lacombe model are available in Krenz (2005).

The algorithm was tested to model HDPE systems. The HDPE-1 and HDPE-3 have molecular weights close to commercial values, while HDPE-2 is a very atypical

resin. It has a very low molecular weight and it changes significantly the phase equilibrium behavior.

The first test in the proposed algorithm uses the less polydisperse resin (ethylene/ LDPE-1 system). The algorithm was applied with both SAFT and PC-SAFT models at different temperatures. The results of these evaluations can be seen in Figure V.4, at 150 and 250 °C. In both cases the models describe theses systems with good quality and no convergence problem in the algorithm was observed. Observing the left side of the equilibrium curves at Figure V.4 it can be noted a strong decrease in the polymer concentration in the light liquid phase with a small pressure reduction. A better view of this behavior can be seen in detail on the top right side of Figure V.4. This behavior is also observed in the other phase diagrams in this work. These predictions clearly show that the composition of polymer rich phase, but also that it is significantly close to zero.

Cp. V. Um Algoritmo Simples de Separação Líquido-Líquido para Soluções Poliméricas Binárias / A Simple Liquid-Liquid Flash Algorithm for Binary Polymer Solutions



Figure V.4. LL equilibria of Ethylene/LDPE-1: SAFT (dashed lines) and PC-SAFT (solid lines) predictions.

In Figure V.5 it is possible to verify the effect of molecular morphologies in equilibria behavior. Although both LDPE-2 and LDPE-3 resins have close average molecular weights (Mw), other morphologic characteristics such as polydispersity and degree of branching (see Table V.3) are quite different. Thus, while it is possible to observe a quite good modeling of LDPE-2 (Figure V.5a) with both models, worst results were found for LDPE-3 (Figure V.5b) with both models. The not so good SAFT and PC-SAFT modeling of the LDPE-3 resin can be explained by the effect that the

polymer morphology (*e.g.*: polydispersity and degree of branching) has in the phase equilibrium behavior. Here, although these characteristics are considered enclosed by the interaction *kij* value, it was not capable to make the model agree with experimental data. As the molecular weight for both resins are so close, note that pure parameters for both are similar among themselves and for both models too. Just the equilibria behaviors for both systems induce to significant difference in *kij* for both systems (mainly if we add ethylene/LDPE-1 system in this compare, but it is not observed. It points to a limitation of both models. Nevertheless, the proposed algorithm was capable of building both sides of the equilibrium curves independently of the morphologic characteristics of the polymers, encompassed in the SAFT and PC-SAFT model through different BIP values. Details and further discussion about morphology (*e.g.*: polydispersity and degree of branching) and its impact in polyolefins LL equilibria behavior can be found in de Loos *et al.* (1993), Folie and Radosz (1995), Krenz (2005) and Krenz *et al.* (2009).





Figure V.5. SAFT (dashed lines) and PC-SAFT (solid lines) modeling predictions: a) LL equilibria of ethylene/ LDPE-2; and b) LL equilibria of ethylene/ LDPE-3.

The HDPE LL equilibrium diagrams are substantially different from the LDPE diagrams. This is essentially due to the high polydispersity and degree of branching of the LDPE resins. Figure V.6 to Figure V.8 show HDPE-1, HDPE-2 and HDPE-3

results, respectively. Similarly, as verified before in LDPE resins, the algorithm is capable of describing a wide range of the equilibrium diagrams. Figure V.8 shows the cloud-point curve, by both models, of the n-pentane/ HDPE-3 system at a subcritical temperature of 460 K for n-pentane. It is a condition opposed to the ethylene/ HDPE-1 (Figure V.6) or ethylene/ HDPE-2 (Figure V.7) systems (and the previews LDPE systems showed) where the ethylene is at a supercritical condition. This example demonstrates that this algorithm is applicable to both sub- and supercritical regions of solvents at high-pressure conditions. Figure V.7 shows the application of the algorithm to an uncommon resin for the commercial standard. Its low molecular weight moves the threshold point to the right side and a significant amount of polymer in the light liquid phase can be observed. Nevertheless, the algorithm was capable to calculate the phase separation.



Figure V.6. Liquid-liquid equilibria of ethylene/ HDPE-1: modeling by SAFT and PC-SAFT EOS.



Figure V.7. Liquid-liquid equilibria of ethylene/HDPE-2: modeling by SAFT and PC-SAFT EOS.



Figure V.8. Liquid-liquid for the n-pentane/ HDPE-3 system: modeling by SAFT and PC-SAFT EOS.

V.3.3. Application to Polypropylene Systems

The performance of the proposed algorithm was also evaluated in the construction of LL phase diagrams for polypropylene (PP). To perform this evaluation

experimental data reported by Whaley *et al.* (1997) and Martin *et al.* (1999) were used. Figure V.9 shows the results for PP-1 in propane and again, as observed for polyethylene resins, the algorithm can describe a wide range of the equilibrium diagrams.



Figure V.9. Liquid-liquid equilibria for the n-pentane/ PP-1 system: modeling by SAFT and PC-SAFT EOS.

Figure V.10 shows the application of the proposed algorithm to model the npentane/ PP-2 LL equilibrium. As was verified in earlier analysis, good results were also observed for the modeling of polypropylene in n-pentane. Although the n-pentane is greater than the other solvents studied here, we found that, as in the other cases, its equilibrium constant K is also around the unit, while the polymer constant is closer to zero. Similar as previously showed the proposed algorithm is applicable at sub- and supercritical condition for PP systems too. In Figure V.9 the n-pentane is at subcritical temperature and in Figure V.10 the propane is at supercritical conditions. These examples reaffirm the reliability of the algorithm, modeling systens of PP with very different molecular weight (at near industrial values). because the results do not depend on the thermodynamic model.

Cp. V. Um Algoritmo Simples de Separação Líquido-Líquido para Soluções Poliméricas Binárias / A Simple Liquid-Liquid Flash Algorithm for Binary Polymer Solutions



Figure V.10. Liquid-liquid equilibria for the propane/PP-2: modeling by SAFT and PC-SAFT EOS.

V.4. Conclusions

The algorithm proposed in this work proved to be reliable to calculate the liquidliquid equilibrium curves for solvent (monomer)/polyolefin systems. Independent of polymer morphological characteristics (including molecular weight, polydispersity and degree of branching implicitly embodied in binary interaction parameter values) or equations of state (EOS) used, the algorithm showed robustness in it application. The eventual deviations observed between the two used models (SAFT and PC-SAFT) and the experimental data are due to the capacity of the EOS to model such systems or due the simplification of consider the polymer as monodisperse, not having relation with the proposed algorithm. Furthermore, the algorithm was able to describe the equilibrium curve completely, as shown in the diagrams presented in this work. Since the LL phase equilibrium behavior of other polymer systems is very similar to those presented here, it is expected that the presented algorithm also can be easily and successfully used to compute other systems.

V.5. Conclusões

O algoritmo proposto neste trabalho mostrou-se confiável para calcular as curvas de equilíbrio líquido-líquido para sistemas de solvente (monômero)/poliolefina. Independente das características morfológicas do polímero (incluindo o peso molecular, polidispersidade e grau de ramificação implicitamente incorporado em valores de parâmetro de interação binária) ou equações de estado (EOS) usado, o algoritmo mostrou robustez na sua aplicação. Os eventuais desvios observados entre os dois modelos utilizados (SAFT e PC-SAFT) e os dados experimentais são devidos à capacidade da EOS de modelar tais sistemas ou devido à simplificação de considerar o polímero monodisperso, não havendo relação com o algoritmo proposto. Além disso, o algoritmo foi capaz de descrever a curva de equilíbrio completamente, como mostrado nos diagramas apresentados neste artigo. Uma vez que o comportamento do fases do equilíbrio LL de outros sistemas poliméricos é muito semelhante ao apresentado aqui, espera-se que o algoritmo apresentado também possa ser utilizado facilmente e com sucesso para calcular outros sistemas.

V.6. References

- Chen, C.; Duran, M. A.; Radosz, M. Phase Equilibria in Polymer Solutions. Block-Algebra, Simultaneous Flash Algorithm Coupled with SAFT Equation of State, Applied to Single-Stage Supercritical Antisolvent Fractionation of Polyethylene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, p. 3123-3127, 1993.
- Costa, G. M. N.; Pereira, V. J.; Matos, R. L.; Santana, G. L.; São Pedro, A.; Cabral-Albuquerque, E. C. M.; Vieira de Melo, S.A.B. Prediction of Solid-Liquid-Vapor Equilibrium for Supercritical Processing of Pharmaceuticals Using a Cubic Equation of State and Group Contribution Methods. *13th European Meeting on Supercritical Fluids*. Netherlands, 9-13, October 2011.
- Costa, G. M. N.; Kislansky, S.; Guerrieri, Y.; Pessoa, F. L. P.; Vieira de Melo, S. A. B.; Embiruçu, M. Calculation of Pressure-Temperature Diagrams and Distance for Phase Transition in Polyethylene Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49, p. 12242-12253, 2010.
- Dariva, C.; Oliveira, J. V.; Tavares, F. W.; Pinto, J. C. Phase Equilibria of Polypropylene Samples with Hydrocarbon Solvents at High Pressures. *Journal* of Applied Polymer Science, v. 81, p. 3044-3055, 2001.
- De Loos, T. H. W.; Poot, W.; Diepen, G. A. M. Fluid Phase Equilibria in the System Polyethylene + Ethylene. 1. Systems of Linear Polyethylene + Ethylene at High Pressure. *Macromolecules*, v. 16, p. 111-117, 1983.
- Folie, B.; Radosz, M. Phase Equilibria in High-pressure Polyethylene Technology. Ind. Eng. Chem. Res., v. 34, p. 1501-1516, 1996.
- Gross, J.; Sadowski, G. Modeling Polymer Systems Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 1084-1093, 2002.
- Gross, J.; Sadowski, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbed Theory for Chain Molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 1244-1260, 2001.

- Gross, J.; Sadowski, G., Application of perturbed theory to hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains, *Fluid Phase Equilibria*, v. 168, p. 183-199, 2000.
- Henley, E. J.; Seader, J. D. Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering, New York: John Wiley & Sons, 1981.
- Huang, H. S.; Radosz, M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules: Extension to Fluid Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 30, p. 1994-2005, 1991.
- Huang, S. H.; Radosz, M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, p. 2284-2294, 1990.
- Kiran, E.; Xiong, Y.; Zhuang, W. Effect of Polydispersity on the Demixing Pressure of Polyethylene in Near- or Supercritical Alkanes. J. Supercrit. Fluids., v. 7, 283-287, 1994.
- Kirby, C. F.; McHugh, M. A. Phase Behavior of Polymers in Supercritical Fluid Solvents. *Chem. Rev.*, v. 99, p. 565-602, 1999.
- Krenz, R. A. Behaviour of Polydisperse Polyethylene Solutions using the Modified Sanchez-Lacombe Equation of State. 722f. *Ph.D. Thesis*, University of Calgary, Calgary, Canada, 2005.
- Krenz, R. A.; Laursen T.; Heidemann, R. A. The Modified Sanchez-Lacombe Equation of State Applied to Polydisperse Polyethylene Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 10664-10681, 2009.
- Martin, T. M.; Lateef, A. A.; Roberts, C. B. Measurements and modeling of cloud point behavior for polypropylene/n-pentane and polypropylene/n-pentane/carbon dioxide mixtures at high pressures, *Fluid Phase Equilibria.*, v. 154, p. 241-259, 1999.
- Müller, C. Untersuchungen zum Phasenverhalten von quasibinären Gemischen aus Ethylen und Ethylen-Copolymeren. Ph.D. Dissertation, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, Germany, 1996.
- Nelder, J. A.; Mead, R. A Simplex Method for Function Minimization. *Computer Journal*, v. 7, p. 308-313, 1964.

- Rachford, H. H.; Rice, J. D. Procedure for use of electronic computers in calculating flash vaporization hydrocarbon equilibrium. *Petrol. Technol.*, Technical Note 136, 195, p. 327-328, 1952.
- Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M., *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 7. ed., McGraw Hill Higher Education, 2004.
- Whaley, P. D.; Winter, H. H.; Ehrlich, P. Phase Equilibria of Polypropylene with Compressed Propane and Related Systems. 1. Isotactic and Atactic Polypropylene with Propane and Propylene. *Macromolecules*, v. 30, p. 4882-4886, 1997.

Capítulo VI. Predição Otimizada de Parâmetros de Interação Binária para Equilíbrio de Fases em Soluções Poliméricas Usando Redes Neurais Artificiais

Resumo

A modelagem do equilíbrio de fase de soluções de polímeros é uma tarefa complexa, especialmente devido à assimetria estrutural entre o solvente e o polímero, aumentada devido à diversidade de tamanhos e formas do polímero. Dentre os modelos termodinâmicos disponíveis na literatura, as equações de estado baseadas na teoria da cadeia perturbada, como a PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory, teoria estatística de fluidos associativos com cadeia perturbada) e suas variações, apresentaram bom desempenho na modelagem de sistemas poliméricos. Assim como muitas outras equações de estado, eles têm parâmetro ajustável para misturas, genericamente referido como parâmetro de interação binária (BIP, Binary Interaction Parameter). Este parâmetro é utilizado como grau de liberdade para ajustar o modelo aos dados experimentais de misturas usando técnicas de estimação e otimização de parâmetros. Ele engloba todas as interações energéticas entre um par de moléculas e tem forte efeito em curvas de equilíbrio e propriedades termodinâmicas. Tentativas de modelagem de BIP têm sido apresentadas na literatura, mas devido à complexidade dessas interações e a influência da pressão e temperatura, o desenvolvimento de uma correlação precisa é difícil. O objetivo deste estudo é mostrar o uso de rede neural artificial (ANN, Artificial Neural Network) como uma alternativa sistemática à ausência de modelos fenomenológicos adequados ao cálculo do BIP. Para treinamento e testes foram utilizados 311 dados binários de soluções de polietileno e etileno em equilíbrio líquido-líquido (ELL) à alta pressão, disponíveis na literatura. A abordagem proposta dá um caráter preditivo ao modelo PC-SAFT e permite estender seu uso, particularmente em simulações onde os dados de equilíbrio são escassos ou onde as propriedades morfológicas do polímero variem, como nos processos reativos. Os resultados mostram um bom desempenho da ANN proposta, e que esta metodologia pode ser replicada para outros sistemas complexos.

Palavras-chave: Sistemas Poliméricos; BIP; ANN; Incerteza.

Chapter VI. Optimized Binary Interaction Parameter Prediction for Polymer Solutions Phase Equilibrium Using Artificial Neural Networks

Abstract

The modeling of phase equilibrium of polymer solutions is a complex task, especially because of the structural asymmetry between the solvent and polymer, augmented due to the diversity of size and form of the polymer. Among the thermodynamic models available in the literature, the equations of state based on the theory of perturbed chain, such as PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory) and its variations, have performed well in the modeling of polymeric systems. As many other equations of state, they have adjustable parameters for mixtures generically referred as Binary Interaction Parameter(s) (BIP). These parameters are used as degree of freedom to adjust the model to experimental data of mixtures using parameter estimation and optimization techniques. They encompass all energetic interactions between a pair of molecules and they have strong effect in equilibrium curves and thermodynamic properties. Attempts to model BIP have appeared in the literature, but due to the complexity of these interactions and the influence of pressure and temperature, the development of a precise correlation is difficult. The purpose of this study is to show the use of Artificial Neural Network(s) (ANN) as a systematic alternative to the lack of phenomenological models suitable to calculate BIP. For training and testing, there were used 311 binary data of polyethylene and ethylene solutions in liquid-liquid equilibrium (LLE) at high pressure available in literature. LLE involving polyethylene is present in a variety of processes and the thermodynamic models used to describe it are very sensitive to BIP. The approach proposed here gives a predictive character to PC-SAFT model and allows extending its use, particularly in simulations where the equilibrium data are scarce or where the morphological properties of the polymer vary, as in reactive processes. The results show a good performance of the ANN proposed, and that the proposed methodology can be replicated to other complex systems.

Keywords: Polymer Systems; BIP; ANN; Uncertainty.

VI.1. Introduction

It is very common to find phase equilibrium problems at different stages in polymerization processes. They can be present commonly at the purification stage (upstream or downstream) or in the reaction stage and the understanding of the phenomena involved in these problems allows the development of more safety and efficient processes. However, to find out and manage such phenomena there are great challenges to be overcome, namely: i) a moderate number of reliable thermodynamic models, especially to high pressure; ii) the effect of polymer morphology on phase equilibrium (differently of smaller nonpolar molecules, the morphology of the polymers plays an important role in phase equilibrium behavior); iii) a few knowledge and modelling capability about macromolecular interactions; and iv) numerical problems that arise especially in liquid-liquid or multiphase equilibrium problems. Note that all the aforementioned issues are related in some extension to the intermolecular interactions. Especially for polymer systems the modeling of molecular interactions is a complex task. Effects concerning on mobility, rotation and molecular vibration, as well as the effects related to the molecular size and ionization potential, are factors which significantly influence the molecular interactions (Costa et al., 2013).

An example of the complexity associated with this type of problem can be observed in Figure VI.1. This figure shows typical liquid-liquid (LL) diagrams for a polyethylene/ ethylene system split into two places: the region within the curves, where there are two liquid phases in equilibrium; and the outer region where the system is in one liquid phase. Figure VI.1a shows how this region moves itself for different Mw (molecular weight), where it is possible to observe the well-known decreasing of two phases region with the decrease of molecular weight. The decrease in molecular weight promotes the solubility of polymer in light phase molecules resulting in milder conditions for formation of a single phase. This separation, for example, is often monitored during the polymerization reaction, because it has a direct impact on the properties of the polymer produced (Chan *et al.*, 1993). A similar effect is seen in the VLE (vapor-liquid equilibrium). In this case, the decrease of the molecular weight increases the amount of polymer in the vapor phase, commonly named as waxes, and can cause serious problems in some industrial equipment. In turn, Figure VI.1b shows the effect of temperature on the equilibrium curve for a given polymer. For a defined

molecular weight polymer, its solubility increases with increasing temperature. These behaviors observed in Figure VI.1 are just well-established in the literature and for further information a good discussion of these diagrams of polymeric systems is provided by Folie and Radosz (1995).



(a)
 (b)
 Figure VI.1. LDPE (Low Density Polyethylene)/ ethylene system, effects of: a)
 molecular weight [LDPE-660 (660 kg/mol) until LDPE-82 (82.5 kg/mol)]; and b)
 temperature in liquid-liquid diagram.

Among some available works, Krenz (2005) presents a compilation of experimental data and modeling of liquid-liquid equilibrium (LLE) for systems with polyethylene. The author evaluated as polyethylene/ solvent phase behavior can strongly be influenced by the morphology of the polymer characteristics (molecular weight, polydispersity and degree of branching) and modeled these systems using the Sanches-Lacombe (SL) model. Although the model showed an overall good description of the systems, it was unable to represent successfully all these effects. That is, like other thermodynamic models used in polymer systems, SL does not have model structure and parameters capable enough to represent all characteristics of polymer solutions. Nowadays there are still no thermodynamic models able to incorporate into their formulations the effect which all morphological characteristics of the polymer (or their interactions with other species) have in the behavior of phase diagrams. Therefore, for the adjustment of a thermodynamic model to equilibrium data it is required that the

model has at least one adjustment parameter, and normally the Binary Interaction Parameter(s) (BIP) play this role when the model is an equation of state. Theoretically BIP encompass most energetic interactions between molecules and they are commonly determined from the direct adjustment of the model to experimental data. In a brief explanation, they are the deviation from the geometric mean of the interaction of each binary pair constituent of a multicomponent system and in general the BIP are assumed to be constant for a given pair of components. Observe that in this case it is not taken explicitly into account the chemical nature, the form of the components, nor the temperature and pressure conditions. Sometimes systems constituted by simple components, as small and no-polar molecules, or at moderate temperatures and pressures are well modeled using a constant BIP. However, occasionally this approach does not meet the modeling demand in a wide range of temperature and pressure or at severe conditions. This is the case of polymer systems which are strongly affected by temperature, pressure and morphological characteristics of the macromolecule itself. Given this complexity and the difficulty to express it explicitly in the Equation of State (EoS), in a practical point of view the BIP should encompass the inability of the model to describe the effect of these variables in the experimental data and therefore only variable BIP will be able to do this. Furthermore, the morphology of the polymer itself brings other variables affecting the BIP, such as mobility and rotation of the molecule, which are connected to the quantity of certain species in the phase and its state of aggregation (solid, liquid or vapor).

Very few works deal with a phenomenological approach for *BIP*, but we can cite the important work of Haslam *et al.* (2008) that presents mathematical expressions to represent *BIP* for various kinds of molecular interactions. They extended Hudson-McCoubrey rule (Hudson and McCoubrey, 1960), originally applied in simple and nonpolar molecules, to cases where the determination of intermolecular potential is more complex. However, the *BIP* predicted by the equations proposed show a significant difference from those which adjusted EoS to experimental data. Therefore, regardless of the approach (conventional or phase-dependent *BIP*) used, the absence of a phenomenological basis for calculating the *BIP*, *i.e.* there are no models that represent the intermolecular forces and therefore provide *BIP* values suitable for a wide range of compounds, makes mandatory the use of experimental data for its adjustment. As a

result, if *BIP* are not correlated with other properties in a predictive way, the use of equations of state becomes limited, especially when they investigate conditions in which experimental data are scarce or nonexistent. An alternative approach to cope with this problem is the use of empirical models for *BIP* prediction. Structure such as Artificial Neural Network (ANN), for example, can be an important and attractive tool for *BIP* modeling and prediction, mainly due to their versatility and ability in modeling highly complex systems, such as the systems studied here.

Although they suffer some criticism because they are empirical and may need a large amount of experimental data for their training, ANN are a powerful tool for data fitting where the phenomenological description is complex or unknown. ANN have wide practical applications, including thermodynamic applications. Prasad and Bhagwat (2002) applied ANN to estimate physical properties of organic compounds: temperature, pressure and critical volume, and the normal boiling point. Hosseini et al. (2008) used an ANN and an EoS to estimate the critical properties of hydrocarbon mixtures. The results were compared with literature experimental data. The ANN gave better results than the thermodynamic model. Moghadassi et al. (2008) applied ANN to predict thermodynamic properties of saturated and supersaturated ammonia using data from the literature. The same properties were calculated with an activity model and several EoS. The results obtained were very similar, showing that the ANN provided good predictive ability. Gharagheizi et al. (2011a) used ANN to estimate critical properties and acentric factor of various pure substances, using information of 1700 chemical compounds collected from the literature. Gharagheizi et al. (2011b) applied ANN to predict the solubility of many chemical compounds in water around ambient temperature (293 to 298 K) and atmospheric pressure using literature data. Gharagheizi et al. (2011c) used ANN to predict the surface tension of various pure components at different temperatures and atmospheric pressure. The authors emphasize that despite the wide range of applicability of the ANN, its predictive capacity for the properties is restricted to the components used in their training. In other words, by providing the correct entries for a given compound not used in the ANN training, it is likely that the network output value will be in gross error. Nami and Deyhimi (2011) used ANN to predict the activity coefficient at infinite dilution of organic solutes in ionic liquids at a temperature range of 298-363 K using experimental data collected from the literature.

One positive aspect found in this work was the ability of the ANN to predict the activity coefficient of other organic solutes within the temperature used in the training of the ANN. The networks have also been used by Sanjari and Lay (2012), which modeled the compressibility factor of different compositions of natural gas. The values obtained were compared with two EoS (PengeRobinson and SAFT) and with two empirical models (Dranchuk and Abu-Kassem and Heidaryane-Salarabadie-Moghadasi) found in literature. An ANN was also used by Moradi et al. (2013) to predict wax disappearance temperature in petroleum systems. Although they had used a simple strategy to train the network, good results were obtained. It can also be mentioned the work of Yousefi and Karimi (2013) who used an ANN and the modified ISM EoS (Ihm-Song-Mason) to predict the PVT (Pressure-Volume-Temperature) behavior of molten polymers and they obtained good results with both models. From the foregoing explanation, almost all authors that used ANN for thermodynamic modeling have reported satisfactory results and claim the use of ANN as an important predictive tool, and in many cases the results obtained by the ANN presented a smaller deviation when compared the other models, including many EoS.

The aim of this work is to propose and develop the modeling of Binary Interaction Parameter(s) (*BIP*) of EoS by ANN. The modeling of *BIP* for polymeric solutions is studied as examples of applying the developed approach. Many works such as Costa *et al.* (2010), Gross and Sadowski (2001, 2002) and Guerrieri *et al.* (2012) have demonstrated that PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory) is able to predict phase equilibria in solutions containing both large molecules, such as polymers, and small supercritical molecules. For this study we sought to systems whose data adjustment is highly sensitive to *BIP*. Thus, all *BIP* data used to train ANN were generated through the adjustment of the equation of state PC-SAFT to model liquid-liquid experimental data of polymeric systems. In Section VI.2 some considerations on the relationship between the potential energy and intermolecular *BIP* are presents. Section VI.3 presents a brief introduction about ANN and the methodology for defining its architecture and weights. Section VI.4 presents the results, where simulations are shown and discussed and sensitivity and uncertainty analysis of the network are evaluated, and finally Sections V.5 and V.6 present the concluding remarks.

VI.2. Some Concepts about BIP

Depends on the theoretical basis of the equation of state and the size components in a mixture, the fugacity of a component is more sensitive to mixing rules used to represent the attraction parameter than the co-volume parameter. If we define a as the term that reflects the attractive forces between two molecules, then the average interaction of all molecules (or atoms) in a system can be defined as:

$$a = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} y_i \cdot y_j \cdot a_{ij}$$
(VI.1)

where y_i is the molar fraction of component *i* in the mixture and a_{ij} is a measurement of the attractive force between molecule *i* and molecule *j*.

In this context, proposals for modeling intermolecular potential, as the Lennard-Jones, square well and other potentials, are written as a function of collision diameter (σ) and the depth of the well ε . Considering the physical meaning of these two parameters, it is possible to make an inference of their significance for two distinct molecules. The London theory suggests an expression for the interaction between two different molecules *i* and *j* having nearly the same size and ionization potential (Prausnitz *et al.*, 1999):

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} \tag{VI.2}$$

If the molecules are dissimilar or complex, the complexity of the relationship between the intermolecular forces is not expressed in Eq. (VI.2), which is a very simplified description of such interactions. If, for example, the difference between the diameters of these two molecules is too large, the determination of intermolecular potential simply as the geometric mean between the depth of the well for each molecule [as defined in Eq. (VI.2)] is not a good approximation. Thus, when equations of state are used for mixtures, the conventional Berthelot-Lorenz combining rules used to

calculate the mixture properties in the spheres, or in the hard-chains, which depends on the approach of the theory, and the dispersion terms are applied. This approach introduces only one adjustable *BIP* to account for all kinds of interactions that cannot be described by the theory on which the EoS is based (Costa *et al.*, 2013). Therefore, in order to improve Eq. (VI.2) it has become common to define the combination rule for ε_{ij} as a deviation from the Berthelot rule, in which the binary interaction parameter is defined as shown in Eq. (VI.3):

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} \cdot \left(1 - k_{ij}\right) \tag{VI.3}$$

Conceptually this parameter is a factor to correct the deviation of geometric mean that describes the molecular interaction. Based on this definition we can observe that all kind of complexity present in molecular interactions that cannot be described by the theory on which the EoS is based must be encompassed by the parameter k_{ij} . In other words, as it is not possible to describe these interactions with an in-depth phenomenological approach, it starts from a simple equation and then an adjustment factor is added. However, this adjustment factor comprises several specificities, as will be shown later, and then it is not merely a factor, but much more than this.

Different proposals have been developed for determining the k_{ij} based on features at atomic or molecular level. For instance, the Hudson-McCoubrey combining rule (Hudson and McCoubrey, 1960), *e.g.*, has been applied to simple molecules and the molecular interaction is expressed by a standard Lennard-Jones potential. Thus the k_{ij} parameter is given by:

$$k_{ij} = 1.0 - \left\{ 2^7 \cdot \frac{(I_i \cdot I_j)^{0.5}}{(I_i + I_j)} \right\} \cdot \left\{ \frac{\sigma_{ii}^3 \cdot \sigma_{jj}^3}{(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})^3} \cdot \frac{1}{(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})^3} \right\}$$
(VI.4)

where I_i is the first ionization potential of molecule *i* and σ_{ii} is the molecular-size parameter of molecule *i*. As shown by Haslam *et al.* (2008) values predicted by Eq. (VI.4), considering simple and non-polar molecules, should lay within the range 0 and 1. In these systems in general the differences in the ionization potential are not large and therefore, according to Eq. (VI.4), the most important error is likely to be due to differences in molecule diameters (Hudson and McCoubrey, 1960). The significance of the difference between the diameters of the molecules should be highlighted especially when evaluating the behavior of systems consisting simultaneously of large and small molecules as polymer/ solvents systems. Note also that even for the case of simple and non-polar molecules k_{ij} should, in principle, encompass several other factors characteristic of relatively simple intermolecular forces. These factors are not considered in Eq. (VI.4) and their inclusion would result in an even more complex expression, which reinforces the idea that k_{ij} should not be interpreted just as a simple deviation from the geometric mean.

It is well known that in some mixtures, particularly those involving polar molecules, some specific attractive interactions are characterized by negative k_{ij} values (Hudson and McCoubrey, 1960; Prausnitz et al., 1999). These values cannot be described by the Hudson-McCoubrey combining rule [Eq. (VI.4)]. This is not surprising, neither a problem, because the Hudson-McCoubrey combining rule applies only to non-polar molecules, as shown before. To be able to quantify these polarity effects in simple polar molecules, London himself indicated the addition of two major contributions, apart from dispersion interactions (Haslam et al., 2008): i) the Keesom interaction term caused by orientation; and ii) the interaction term due to Debye induction. These terms represent averages of angular interactions that are instantaneously dependent on mutual orientation of the molecules. However, none of the new added terms includes the size of the molecules, as expected, but only the features of intermolecular forces. The need for these new terms emphasizes, once again, how difficult it is to describe this complex behavior of molecular interactions, especially when the binary interaction parameter is simply written as a deviation from a geometric mean of intermolecular potentials.

For Wertheim-like models and their derivations, the intermolecular potential is described by the simple square-well potential. In this case, the following relationship is obtained for the parameter k_{ii} (Haslam *et al.*, 2008):

$$k_{ij} = 1.0 - \left\{ 2^7 \cdot \frac{\left(I_i \cdot I_j\right)^{0.5}}{\left(I_i + I_j\right)} \right\} \cdot \left\{ \frac{\sigma_{ii}^3 \cdot \sigma_{jj}^3}{\left(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}\right)^3} \cdot \chi \right\}$$
(VI.5)

where:

$$\chi = \frac{\left(\lambda_{ii}^{3} - 1\right)^{0.5} \cdot \left(\lambda_{jj}^{3} - 1\right)^{0.5}}{\sigma_{ii}^{3} \cdot \left(\lambda_{ii}^{3} - 1\right) + 3 \cdot \sigma_{ij}^{2} \cdot \sigma_{jj} \cdot \left(\lambda_{ii}^{2} \cdot \lambda_{jj} - 1\right) + 3 \cdot \sigma_{jj}^{2} \cdot \sigma_{ii} \cdot \left(\lambda_{jj}^{2} \cdot \lambda_{ii} - 1\right) + \sigma_{jj}^{3} \cdot \left(\lambda_{jj}^{3} - 1\right)}$$
(VI.6)

This expression reduces to the Hudson-McCoubrey combining rule when the potential-width parameters, λ_{ii} and λ_{ij} , are equal. Based on London's theory, Haslam et al. (2008) showed that Eq. (VI.5) is also obtained when using a standard Lennard-Jones intermolecular potential applied to segments of a macromolecule. Therefore, in the case of large molecules, even non-polar ones which is the case in our study, an expression considerably more complex than Eq. (VI.4) is required. Furthermore, it should be emphasized that a major contribution from Flory-Huggins theory for polymeric systems (Prausnitz et al., 1999) is related to the importance of segments arrangement in the phase of interest, *i.e.* the molecular arrangement, to describe the ideality deviations, which are not directly addressed in Eq. (VI.5) for k_{ij} parameter. Thus it would be expected an even more complex expression to consider also this effect, because the mathematical formulation of these effects are certainly not a trivial task. In fact, the use of models to describe k_{ii} would be a breakthrough for the use of equations of state in conditions where experimental data are scarce or nonexistent. However, so far there are no models reliable enough to substitute the use of experimental data, especially for systems composed of macromolecules. Therefore, most studies available

in the literature using equations of state take on a more simplified approach for the energetic interaction between the molecules. Usually researchers use constant values for k_{ij} or consider it as a function of macroscopic variables such as temperature and pressure in detriment of variables related to the interactions at the molecular level: size; electric charge; ionization potential; and other rearrangements. In this case, the phenomenological modeling is hindered by a fundamental issue, which is the difficulty to physical interpretation of the phenomena taking place and to be able to propose mathematical models that describe their relationships with macroscopic properties.

In summary, the precariousness of attempting to account for the whole molecular interactions complexity, besides the effects of differences in molecule sizes, only through a phenomenological approach for the binary interaction parameters is clear, even when trying to incorporate models for the intermolecular potential. An interesting alternative to overcome this problem is the empirical modeling of these phenomena through ANN, as will be described in the next section.

VI.3. Artificial Neural Networks Modeling

Artificial Neural Networks (ANN) have been widely used to model many systems in all fields of engineering. ANN are empirical mathematical models whose architecture is inspired in the neurological functioning of the brain. They consist of some neurons (or nodes) connected between themselves, being a neuron the simpler unit of an ANN that includes inputs (p), weights (w) and bias (b), activation function (f) and outputs (a). The mathematical formulation of a neuron is shown in Eq. (VI.7) and its representation is sketched in Figure VI.2:

$$a = f(w \cdot p + b) \tag{VI.7}$$



Figure VI.2. Representation of an artificial neuron with *n* inputs.

The activation function (such as sigmoid, hyperbolic tangent, linear, among others) is chosen and the parameters w and b are iteratively adjusted during the training process of the ANN. An ANN can have multiple layers with different number of neurons in each one, being the number of neurons in the output layer equal to the number of outputs of the model. Then, the number of layers and neurons can be used as tuning variables to adjust the ANN. Indeed, as more layers and neurons there are, there will be more parameters to be adjusted. During the ANN training stage weights and bias values are updated at each analyzed data (from the first to the last training data in database) and this process is restarted many times (iterations). Among some criteria to stop network training it is commonly used a minimum performance value or a maximum number of iterations. The conventional performance function usually used is the Minimum Square Error (*MSE*), defined in Eq. (VI.8) as the deviation between the target (experimental data) (t) and the output variable (model answer) (a):

$$MSE = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{N} (t_i - a_i)^2$$
(VI.8)

where N is the number of data used in the training.

VI.3.1. Generation of Training Data

One of the major difficulties in thermodynamic modeling is the use of the correct *BIP*, because they encompass all inability of the model for forecasting the phase behavior. Therefore, in order to adjust the thermodynamic model to the experimental data *BIP* should be estimated. Folie and Radosz (1995) illustrated and more recently Krenz (2005) investigated the phase equilibrium for systems ethylene/ LDPE for LDPE with different characteristics. It is possible to observe in their works that the phase behavior depends strongly on the system temperature (*T*) and is influenced significantly by specific morphology characteristics of the polymer, such as polymer molecular weight (*Mw*), polydispersity (*PD*) and branch degree (*BD*). The inability of the thermodynamic models in describing the phase behavior and the effect of some of the aforementioned variables can be compensated for by adjusting the *BIP*. In summary, *BIP* are related to many input variables and this observation provides a glimpse on the possibility to relate these variables through some functional relationship, and ANN are very suitable for this task due to their conception and architecture.

The *BIP* data needed to train/ test the ANN proposed were generated by adjusting of experimental data of LLE to the thermodynamic model. Here we consider only binary systems constituted by solvent-polymer, and though the polymer must be considered monodisperse. The *BIP* estimation for systems ethylene/ LDPE was performed through the solution of an optimization problem where the square error between the experimental value (*exp*) and the calculated value (*calc*) by PC-SAFT model should be minimized and BIP_{target} is the decision variable, as defined by Eq. (VI.9):

$$\begin{cases}
Min \quad J = \sum_{i} \left[P_{exp,i} - P_{calc,i} \left(BIP_{target,i} \right) \right]^{2} \\
s.t. \quad BIP_{target,i}
\end{cases}$$
(VI.9)

where P is the thermodynamic equilibrium pressure calculated using a bubble-P type algorithm. Thus, each set of temperature, pressure and morphological properties of the

Yuri Guerrieri, Tese D.Sc., PEI/UFBA - 2017

polymer is responsible for generating an estimated *BIP* (BIP_{target}) which form the dataset for the ANN training. As stated earlier, the PC-SAFT EoS was chosen as the thermodynamic model to adjust the equilibria data. It is expressed in terms of residual Helmholtz free energy (A^{res}), where the terms referring to the contributions of rigid chain, dispersion and association interactions are represented, respectively, by superscripts *hc*, *disp* and *assoc*. The model is presented in Eq. (VI.10) and details about it and its parameters can be found in Gross and Sadowski (2001, 2002). Although this model takes into account several contributions including copolymer and branching (Rosa *et al.*, 2016) aimed at specificities of polymer behavior, other possibilities and probabilities of molecular spatial arrangements that are temperature and pressure dependents are not absorbed. In this way, it is necessary to define an adjustment parameter (*BIP*).

$$\frac{A^{res}}{N \cdot k \cdot T} = \frac{A^{hc}}{N \cdot k \cdot T} + \frac{A^{disp}}{N \cdot k \cdot T} + \frac{A^{assocs}}{N \cdot k \cdot T}$$
(VI.10)

There were collected 311 LLE data from literature for polymer/ solvent systems at high pressure. In order to not use the type of polymer or solvent as additional inputs (this investigation may be done in the future), a single polymer type (LDPE) and a single solvent type (ethylene) were chosen. It is important highlight that although the molecules evaluated here have very similar force field and are nonpolar, if be select appropriated input variables, the proposed methodology can be used for any system, including polar molecules.

As stated earlier, the equilibrium data were collected for the system ethylene/ LDPE at different conditions of temperature, pressure, composition and morphological properties commonly reported in the literature: numerical average molecular weight (Mw) and polydispersity (PD) data were also available for some resins. It was made a search for polymers with different morphological properties because it was desired that these effects, which are known to influence the estimated *BIP*, could be recognized by the network. Table VI.1 presents the characteristics of the polymer systems used to generate the training/ test datasets.

Solvent	Resin	<i>Mw</i> [kg/mol]	PD [-]	BD [-]	Reference
Ethylene	LDPE-1	165	8.56	-	Müller (1996)
	LDPE-2	229	12	1.2	Krenz (2005)
	LDPE-3	223	7.4	2	Krenz (2005)
	LDPE-4	236	6.90	-	Krenz (2005)
	LDPE-5	157	8.70	-	Krenz (2005)
	LDPE-6	106	5.27	-	Gross et al. (2003)

Table VI.1. Resins characteristics

Table VI.2 shows the pure components parameters for PC-SAFT EoS for the systems studied here (for polymers, the segment number m is conveniently given here as a ratio with respect to the average molecular weight Mw), and the statistics of all data used in the ANN design procedure are summarized in Table VI.3.

Table VI.2. Pure-component parameters for PC-SAFT EoS (Gross and Sadowski, 2002)

	PC-SAFT					
Component	т	σ	ɛ∕k			
	[-]	[Å]	[K]			
Ethylene	1.5930	3.4450	176.47			
LDPE	0.0263 <i>·Mw</i>	4.0217	249.5			

		Output			
	<i>T</i> [K]	P [bar]	Mw [g/mol]	PD [-]	BIP
Min	383.15	877.11	106000	2.74	3.2730E-02
Max	523.15	1868.59	236000	12.00	4.3200E-02
Median	413.15	1533.53	223000	7.40	3.9350E-02
Average	421.91	1529.88	200508	8.06	3.9335E-02
SD	36.96	152.72	41628	2.21	1.2338E-03

Table VI.3. Statistics of data used to design the ANN: minimum (Min); maximum (Max); median; average; and Standard Deviation (SD)

VI.3.2. ANN Architecture and Training

According to the Kolmogorov theorem a multi-layer ANN with one hidden layer is a function universal approximator with great ability to recognize patterns (Kornik, 1989). In this work it was used a feedforward ANN with four inputs (T, P, Mw, PD); due to its absence in most of the resins data, *BD* was not used), one hidden layer (*HL*) with an optimized number of neurons and an output layer (*OL*) with one neuron (*BIP*), as defined by Eq. (VI.11) and illustrated in Figure VI.3. Since *BD* has an experimentally and theoretically recognized influence in this modeling, the absence of these data may result in some deterioration of model performance. For training the ANN it was used a strategy with a backpropagation Levenberg-Marquardt algorithm coupled with a Nelder-Mead simplex direct search, in order to obtain optimized bias and weights estimation.



Figure VI.3. Representation of a backpropagation ANN with one hidden layer.

$$BIP_{ANN} = f_{ANN}(T, P, Mw, PD)$$
(VI.11)

The procedure to define the topology and training of the ANN was divided into two well defined steps: i) identify the optimal network with the optimal number of neurons in the hidden layer; ii) train this optimal network. Although the selection of the activation function is also part of the definition of the network topology, in this work it was previously established: sigmoid [Eq. (VI.12)] to the hidden layer and linear [Eq. (VI.13)] to the output layer:

$$f_{HL}(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}}$$
(VI.12)

$$f_{OL}(x) = x \tag{VI.13}$$

Considering these choices, the overall response of the ANN is presented by Eq. (VI.14):

$$BIP_{ANN} = f_{OL} \left\{ \sum_{j}^{NN} w_{j}^{OL} \cdot f_{HL} \left[\sum_{i}^{NI} \left(w_{ij}^{HL} \cdot x_{i} \right) + b_{j}^{HL} \right] + b^{OL} \right\}$$
(VI.14)

where NN is the number of neurons in the hidden layer, NI is the number of input variables, w_{ij}^{HL} and w_{j}^{OL} are the weights of hidden and output layers, b_{j}^{HL} and b^{OL} are the biases of hidden and output layers, and x_i are the input variables. Thus, the number of the network adjustable parameters (weights and biases) can be calculated as $NN \cdot (NI + 2) + 1$.

The determination of the number of neurons in the hidden layer is important because it has a strong relationship with the network reproduction quality and prediction capability. A few neurons in the hidden layer of the network may become it unable to recognize all data patterns, which prejudices the reproduction quality, while a network with many neurons may be overfitting due to the excess of parameters, which may prejudice the prediction capability. The determination of the optimal number of neurons in the hidden layer was based on a dynamic cross-validation procedure with k factors (Vieira et al., 2003). The dataset is split into k groups used to train and test the nets. A minimum number (NN_{min}) and a maximum number (NN_{max}) of neurons is defined and different networks are built. For each network trained with k-1 groups, it is tested with the group not used for training. Thus, the network selected with the optimal number of neurons (the best ANN architeture) is the one whose sum of the square errors of all test groups is minimum. This data segregation can be seen in Table VI.4 and this procedure ensures that all data are used to select (validate) the best ANN architeture and then decreases the possibility of overfiting of the network. After selecting the best architeture, the ANN is re-trained using all BIP_{target} k times, each time using the k earlier estimations as initial guess, and the best fit is retained. Therefore, all data are used also to train the best ANN architeture which decreases also the possibility of prejudicing the reproduction quality of the network.

~ .						
Group 1	*	+	+	•	+	+
Group 2	+	*	+		+	+
Group 3	+	+	*	•	+	+
-						
•	•	•	•	•	•	
•	•	•	•		•	
Group k-1	+	+	+		*	+
Group k	+	+	+		+	*

Table VI.4. Data segregation in groups for train (+) and test (*) the ANN

As the initial estimate of weights and bias has a strong influence in the quality of training, each network evaluated was trained N_{rep} times for each group and the best fit was retained. In this work it was used $NN_{min} = 5$, $NN_{max} = 15$, k = 10 and $N_{rep} = 10$, and TableVI.5 shows how the sum of square errors of test data varies with the number of parameters (or number of neurons in the hidden layer) of the network. Thus the procedure indicates that the best ANN should have 13 neurons in the hidden layer (ANN-13), although others ANN also present a low sum of square errors.
Cp. VI. Predição Otimizada de Parâmetros de Interação Binária para Equilíbrio de Fases em Soluções Poliméricas Usando Redes Neurais Artificiais / Optimized Binary Interaction Parameter Prediction for Polymer Solutions Phase Equilibrium Using Artificial Neural Networks.

Number of Neurons	Number of Parameters	Sum of Square Errors (in descending order)
13	79	3.135E-01
9	55	4.116E-01
14	85	6.101E-01
7	43	6.850E-01
11	67	8.192E-01
10	61	9.663E-01
6	37	9.713E-01
15	91	5.136E+00
8	49	6.509E+00
5	31	1.427E+01
12	73	3.363E+01

TableVI.5. Sum of square errors of test data used to select the optimal number of neurons in hidden layer

One of the items that make ANN to be reliable is their ability to predict. Figure VI.4 shows a comparison between training and test *BIP* data used to design the ANN-13. Here, one k-1 group (contain 90% of total data) was used to train the ANN and the remaining data (10%) were used to test the net. Clearly there is a good adherence of the test data to the model.

Cp. VI. Predição Otimizada de Parâmetros de Interação Binária para Equilíbrio de Fases em Soluções Poliméricas Usando Redes Neurais Artificiais / Optimized Binary Interaction Parameter Prediction for Polymer Solutions Phase Equilibrium Using Artificial Neural Networks.



Figure VI.4. Comparison between training and test BIP dada used during ANN design.

The evaluation of the performance of the final ANN-13 (with a final re-training, as stated earlier) can be observed through the graph in Figure VI.5, where it is possible to see a good agreement between BIP_{target} and BIP_{ANN} . The spread around the curve of the 1st bisect indicates that there is no trend or permanent deviation between the target values and the calculated ones. In other words, there is no tendency to over nor under specification of *BIP* values calculated by the network.



Figure VI.5. Comparison between BIP_{target} and BIP_{ANN} (R² = 0.9112) using ANN-13.

Additionally, we can analyze the performance of the ANN through a histogram of its residues or absolute errors (Figure VI.6). It can be observed a scattering of data around the zero and the statistical distribution is close to the Gaussian with some few outliers.



Figure VI.6. Residues distribution of BIP_{ANN} .

VI.4. Evaluation of the Network and Simulations

VI.4.1. Sensitivity and Uncertainty of the ANN

To analyze the sensitivity and the uncertainty of the ANN we have selected two datasets that have input values very different, although close *BIP* values. The first (#1) (*BIP* = 0.038980) has P = 1600.67 bar, T = 393.15 K, Mw = 223000 g/mol and PD = 7.4 and the second (#2) (*BIP* = 0.03795) has inputs P = 1313.20 bar, T = 473.15 K, Mw = 165000 g/mol and PD = 8.56.

The sensitivity analysis allows us to understand how BIP varies from variations on each input variable. Here variations from -10% to 10% on each input variable were applied and it is possible to observe in Figure VI.7 that the BIP_{ANN} (ANN-13) has high dependence of all input variables proposed. It is observed that some behaviors are almost linear, but others have important nonlinear characteristics. In literature BIP are usually considered constant or are linearly dependent of pressure, temperature, molecular weight (usually polydispersity is not considered). Differently, both ANN behaviors suggest that the dependence between BIP and unless some of these variables should been nonlinear. In Figure VI.7a, e.g., only the relation between BIP_{ANN} and Mwis clearly nonlinear, including the presence of an inflexion point (minimum). The opposite is observed in Figure VI.7b whose only close linear dependence is for Mw and the other variables present an inflexion point (minimum). This diversity of dependences between the BIP and the input variables do not represent any inconsistence, but only illustrates the great nonlinearity of BIP behavior even when only one type of system (LDPE/ ethylene) is analyzed. Naturally this kind of approach to predict BIP depends hardly on the experimental (target) data (quantity and quality) and extrapolations to predict BIP values should be done with caution and care.





⁽b)

Figure VI.7. Sensitivity of *BIP* to variations in input variables [-10% 5% 5% 10%] for (a) #1 and (b) #2 conditions.

Another way to access the quality of the predicted *BIP* values is through the analysis of the model uncertainty from the knowledge of the PDF (Probability Distribution Function) associated with its input variables, which can be done using Monte Carlo methods according to GUM-S1 (BIPM *et al.*, 2008). For both conditions the uncertainty of input values were arbitrarily set in 1% and a Gaussian distribution was associated with each input, considering a mean equal to the estimative and a

Cp. VI. Predição Otimizada de Parâmetros de Interação Binária para Equilíbrio de Fases em Soluções Poliméricas Usando Redes Neurais Artificiais / Optimized Binary Interaction Parameter Prediction for Polymer Solutions Phase Equilibrium Using Artificial Neural Networks.

standard deviation equal to their uncertainty (hypothesis of independence between the input variables). Figure VI.8 shows the uncertainty for data #1 and, as assumed for the input variables, the *BIP* predicted also takes a shape of a Gaussian distribution. It can be seen that the mean value is close to the target value and the standard deviation is relatively small, with a narrow distribution (Table VI.6).



Figure VI.8. Uncertainty of the prediction with BIP_{ANN} for #1: $BIP_{target} = 0.03898$.

Target	Trained ANN				
	Mean	Standard Deviation			
0.03898	0.03898	4.12931E-04			
0.03795	0.03812	1.91426E-04			

Table VI.6. Statistics about the ANN

VI.4.2. Simulations

The BIP_{target} and BIP_{ANN} were used to construct the liquid-liquid equilibrium diagrams for the ethylene/ LDPE systems using PC-SAFT EoS as shown in Figure VI.9. It can be seen that in some points at 523.15 K the equation of state was not as adherent to the experimental data, although the maximum percentage deviation is less than 9%,

Cp. VI. Predição Otimizada de Parâmetros de Interação Binária para Equilíbrio de Fases em Soluções Poliméricas Usando Redes Neurais Artificiais / Optimized Binary Interaction Parameter Prediction for Polymer Solutions Phase Equilibrium Using Artificial Neural Networks.

which represents a good modeling. Also, the values predicted by EoS using both BIP_{target} or BIP_{ANN} substantially overlap throughout the region evaluated, indicating that the use of the ANN proved to be a very suitable tool for *BIP* predictions and description of phase equilibrium. We judge the uncertainty of the ANN as sufficiently low that this propagation to the thermodynamic equilibrium through PC-SAFT is irrelevant.



Figure VI.9. Comparison of the equilibrium curves described by PC-SAFT EoS using BIP_{target} and BIP_{ANN} .

The approach proposed here is a systematic solution and it allows extending use of thermodynamic model to perform more trust simulations. It capacity to predict k_{ij} based on input information instead using constant values (or eventually temperature functions), as it is common in literature, allows the PC-SAFT model to be used for systems that was not used in parameter estimation. It gives a predictive character to PC-SAFT model without degrading it processing time just BIP_{ANN} is calculated by simple calculations involving sum, multiplication and evaluation of exponential functions.

VI.5. Conclusions

The strategy proposed in this work proved to be an interesting alternative to determine as Binary Interaction Parameter(s) (*BIP*) to the liquid-liquid equilibrium (LLE) for ethylene/ LDPE (Low Density Polyethylene) systems using the PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory) thermodynamic model. Although the best BIP are defined experimentally, the Artificial Neural Network(s) (ANN) present great advantages in their predictions. The very simple and classical architecture of the ANN was capable to describe successfully the *BIP* of a complex polymer system, as showed. The criteria of minimum error used to select the best ANN led to a model with sufficiently high number of neurons for good reproduction/representation of data, but sufficiently low for good prediction. Although this number can be reduced without it lost significant prediction capacity if others criteria were used.

The high nonlinearity of *BIP* observed experimentally was well modeled by the ANN. While the literature describes BIP dependence of temperature or pressure by linear functions, the ANN predicts nonlinear dependence between BIP and these variables, including molecular weight and polydispersity.

Since the LLE phase behavior of other polymer systems is very similar to those presented here, it is expected that the presented modeling approach can be easily extended to other systems.

The uncertainty of ANN was evaluated by uncertainty propagation techniques using Monte Carlo simulation. It was verified low uncertainty to the ANN, although the uncertainties considered for the input experimental data were higher than their typical laboratory values. Because of this low uncertainty we judge irrelevant the propagation of this uncertainty in the application of the thermodynamic model.

VI.6. Conclusões

A estratégia proposta neste trabalho provou ser uma alternativa interessante para determinação do(s) parâmetro(s) de interação binária (BIP) para o equilíbrio líquidolíquido (LLE) de sistemas de etileno/PEBD (polietileno de baixa densidade) usando o modelo termodinâmico PC-SAFT (teoria estatística de fluidos associativos com cadeia Cp. VI. Predição Otimizada de Parâmetros de Interação Binária para Equilíbrio de Fases em Soluções Poliméricas Usando Redes Neurais Artificiais / Optimized Binary Interaction Parameter Prediction for Polymer Solutions Phase Equilibrium Using Artificial Neural Networks.

perturbada). Embora os melhores BIPs sejam definidos experimentalmente, a rede neural artificial (ANN) apresenta grandes vantagens em suas previsões. A arquitetura simples e clássica da ANN foi capaz de descrever com sucesso o BIP de um sistema polimérico complexo, como demonstrado. O critério de erro mínimo utilizado para selecionar a melhor ANN levou a um modelo com número suficientemente grande de neurônios para boa reprodução/representação de dados, mas suficientemente baixo para boa predição. Embora esse número possa ser reduzido sem perda significativa da capacidade de predição se outros critérios foram utilizados.

A alta não linearidade do BIP observado experimentalmente foi bem modelada pela ANN. Enquanto a literatura descreve a dependência do BIP com a temperatura ou pressão por funções lineares, a ANN prevê dependência não linear entre o BIP e essas variáveis, incluindo peso molecular e polidispersão.

Uma vez que o comportamento da fase do LLE de outros sistemas poliméricos é muito semelhante ao apresentado aqui, espera-se que a abordagem de modelagem apresentada possa ser facilmente estendida para outros sistemas.

A incerteza da ANN foi avaliada através de técnicas de propagação da incerteza utilizando a simulação de Monte Carlo. Verificou-se baixa incerteza para a ANN, mesmo que as incertezas consideradas para os dados experimentais de entrada tenham sido superiores aos valores laboratoriais típicos. Devido a esta baixa incerteza julgamos irrelevante a propagação desta incerteza na aplicação do modelo termodinâmico.

VI.7. References

- BIPM; IEC; IFCC; ILAC; ISO; IUPAC; IUPAP; OIML. Evaluation of Measurement Data — Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. 1. ed. [S.1.]: Joint Committee for Guides in Metrology - JCGM 100:2008, 132, 2008.
- Chan, W.-M.; Gloor, P. E.; Hamielec, A. E. A. Kinetic Model for Olefin Polymerization in High-Pressure Autoclave Reactors, *AIChE Journal*, v. 39, 111-126, 1993.
- Costa, G. M.; Guerrieri, Y.; Kislansky, S.; Embiruçu, M. Phase-Dependent Binary Interaction Parameters in Industrial Low-Density Polyethylene Separators. J. Appl. Polym. Sci., v.130, p. 2106-2117, 2013.
- Costa, G. M. N.; Kislansky, S.; Guerrieri, Y.; Pessoa, F. L. P.; Vieira de Melo, S. A. B.; Embiruçu, M. Calculation of Pressure-Temperature Diagrams and Distance for Phase Transition in Polyethylene Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49, p. 12242-12253, 2010.
- Folie, B.; Radosz, M. Phase Equilibria in High-Pressures Polyethylene Technology, Ind. Eng. Chem. Res., v. 34, p. 1501-1516, 1995.
- Gharagheizi, F.; Eslamimanesh, A.; Mohammadi, A. H.; Richon, D. Determination of Critical Properties and Acentric Factors of Pure Compounds Using the Artificial Neural Network Group Contribution Algorithm. J. Chem. Eng. Data, v. 56, p. 2460-2476, 2011a.
- Gharagheizi, F.; Eslamimanesh, A.; Mohammadi, A. H.; Richon, D. Representation/Prediction of Solubilities of Pure Compounds in Water Using Artificial Neural Network – Group Contribution Method. J. Chem. Eng. Data, v. 56, 720-726, 2011b.
- Gharagheizi, F.; Eslamimanesh, A.; Mohammadi, A. H.; Richon, D. Use of Artificial Neural Network-Group Contribution Method to Determine Surface Tension of Pure Compounds. J. Chem. Eng. Data, v. 56, p. 2587-2601, 2011c.
- Gross, J.; Spuhl, O.; Tumakaka, F.; Sadowski, G. Modeling Copolymer Systems Using the Perturbed-Chain SAFT Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 1266-1274, 2003.

- Gross, J.; Sadowski, G. Modeling Polymer Systems Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 1084-1093, 2002.
- Gross, J.; Sadowski, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbed Theory for Chain Molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 1244-1260, 2001.
- Guerrieri, Y.; Pontes, K. V.; Meyberg, G.; Costa, N.; Embiruçu, M. A survey of equations of state for polymers. INTECH, chapter 16, 2012.
- Haslam, A. J.; Galindo, A.; Jackson, G. Prediction of Binary Intermolecular Potential Parameters for Use in Modelling Fluid Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 266, p. 105-128, 2008.
- Hornik, K; Stinchcombe, M.; White, H. Multilayer Feedforward Networks are Universal Approximators, *Neural Networks*, v. 2, p. 359-366, 1989.
- Hosseini, S. M.; Fazlali, A. R.; Zahei, G. R. Critical properties of hydrocarbon mixtures by artificial neural network and Peng-Robinson EOS, *ARPN J. Eng. Appl. Sci.*, v. 3, p. 11-17, 2008.
- Hudson, G. H.; Mccoubrey, J. C. Intermolecular Forces Between Unlike Molecules. *Trans. Faraday Soc.*, v. 56, p. 761-766, 1960.
- Krenz, R. A. Behaviour of Polydisperse Polyethylene Solutions using the Modified Sanchez-Lacombe Equation of State. *Ph.D. Thesis*, University of Calgary, Calgary, Canada, 2005.
- Moghadassi, A.; Fahime, P.; Hosseini, S. M.; Sharifi, A. Prediction of pvt properties of ammonia by using artificial neural network and equations of state, *ARPN J. Eng. Appl. Sci.*, v. 3, p. 18-27, 2008.
- Moradi, G.; Mohadesi, M.; Moradi, M. R. Prediction of wax disappearance temperature using artificial neural network, *J. Pretro. Sci. Eng.*, v. 18, p. 74-81, 2013.
- Müller, C. UntersuchungenzumPhasenverhalten von quasibinärenGemischenausEthylen und Ethylen-Copolymeren. *Ph.D. Dissertation*, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, Germany, 1996.

- Nami, F.; Deyhimi, F. Prediction of activity coefficients at infinite dilution for organic solutes in ionic liquids by artificial neural network. J. Chem. Thermodynamics, v. 43, p. 22-27, 2011.
- Prasad, Y.; Bhagwat, S. S. Simple neural network models for prediction of physical properties of organic compounds. *Chem. Eng. Technol.*, v. 25, p. 1041-1046, 2002.
- Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; De Azevedo, E. G. Molecular Thermodynamics of Fluid–Phase Equilibria. Prentice-Hall, 1999.
- Rosa, L.P.S; Guerrieri, Y; Costa, G. M. N.; Pontes, K. V. Study of the Joule-Thomson Effect in Mixtures containing Polymers and Copolymers, *Ind. Chem. Eng. Res.*, v. 55, p. 1117–1125, 2016.
- Sanjari, E.; Lay, E. N. Estimation of natural gas compressibility factors using artificial neural network approach, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, v. 9, p. 220-226, 2012.
- Vieira, R. A. M.; Embiruçu, M.; Sayer, C.; Pinto, J. C.; Lima, E. L. Control Strategies for Complex Chemical Processes. *Applications in Polymerization Processes, Computers & Chemical Engineering*, v. 27, p. 1307-1327, 2003.
- Yousefi, F.; Karimi, H. Application of equation of state and artificial neural network to prediction of volumetric properties of polymer melts, *J. Ind. Eng. Chem.*, v. 19, p. 498-507, 2013.

Capítulo VII. Parâmetros de Interação Binária Dependentes da Fase em Separadores Industriais de Polietileno de Baixa Densidade.

Resumo

No processo de produção de polietileno de baixa densidade (PEBD), uma etapa importante é a separação instantânea (flash) entre monômeros (e outras moléculas pequenas) do polímero produzido. O processo é realizado de forma adiabática em duas etapas. Para melhorar o desempenho dos modelos termodinâmicos, é muito importante analisar o uso dos parâmetros de interação binária modelo (BIP) dependendo das características de fase para cada fase (BIP dependente da fase).

Neste trabalho é aplicada a equação de estado (EOS) de PC-SAFT (teoria estatística de fluidos associativos com cadeia perturbada) na simulação de separadores flash industriais de PEBD utilizando oito resinas diferentes. Os principais aspectos numéricos são examinados com ênfase na estratégia de otimização para o BIP das EOS que caracteriza explicitamente cada fase envolvida separadamente. Os resultados demonstram bom comportamento preditivo. Como resultado da modelagem melhorada e mais consistente, uma nova estratégia para operação otimizada pode ser considerada para a sequência de separadores.

Palavras-chave: Separador Flash; Polietileno; BIP; PC-SAFT.

Chapter VII. Phase-Dependent Binary Interaction Parameters in Industrial Low-Density Polyethylene Separators

Abstract

In the production process of low-density polyethylene (LDPE), an important step is the flash separation of monomers (and other small molecules) from the polymer produced. The process is carried out adiabatically in two stages. In order to improve the performance of thermodynamic models, it is very important to analyze the use of model

binary interaction parameters (BIP) dependent on the phase characteristics for each phase (phase-dependent BIP).

In this work the PC-SAFT (perturbed-chain statistical associating fluid theory) equation of state (EOS) is applied to the flash simulation of LDPE industrial separators using eight different resins. The main numerical aspects are examined with emphasis on the optimization strategy for the EOS BIP that explicitly characterizes each phase involved separately. The results demonstrate good predictive behavior. As a result of improved and more consistent modeling, a new strategy for optimized operation can be envisaged for the sequence of separators.

Keywords: Flash Separator; Polyethylene; BIP; PC-SAFT.

VII.1. Introduction

It is a well-known fact that polymerization of ethylene at high pressures takes place at relatively low conversion rates (up to 30%). Therefore, after polymerization and decompression of the reacting mixture, it is necessary to separate the obtained polymer from the unreacted monomer. This is usually carried out in two separating vessels, i.e. high-pressure and low-pressure separators. In order to perform the separation process successfully in the commercial LDPE (low-density polyethylene) unit, the most favorable set-points of pressure and temperature must be chosen and the detailed information on the composition of the phases at equilibrium must be predicted. In a rational design of such pieces of equipment it is necessary to take into account a set of requirements, many of which are often opposite, such as: (a) achieving efficient separation of ethylene from the high molecular weight polymer (b) preventing polymerization of ethylene in the separating vessel, where high temperature and relatively high pressure are maintained (c) avoiding uncontrolled decomposition of ethylene in the separating vessel (d) decreasing the cost of recompression of the ethylene during its recycling as much as possible, which can result in significant energy savings (e) completely avoiding precipitation of low molecular weight polymers in the polymer rich phase as they may impair the quality of the final product and (f) adequate vessel design in order to enable a constant polymer level and intimate contact between the coexisting phases. It is evident that all these requirements cannot be satisfied easily because for those noted in points (a), (b) and (c) low pressure and low temperature are needed, while for others, (d) and (e), an increase in both pressure and temperature are necessary. It is clear from these considerations that the choice of temperature and pressure in the separator is in fact a trade-off of several mutually opposing demands (Bogdanovic et al., 1985).

With the abundance of thermodynamic models for polymer and polymer solutions, the choice of an appropriate method for a specific application may not be clear. Yet, this choice is crucial for a successful and accurate simulation because it can affect the results considerably. A review of the use of some equations of state (EOS) for LDPE process simulation was presented by Orbey *et al.* (1998). Various equations of state have been proposed and modified to predict polymer-solvent phase behavior. For

Cp. VII. Parâmetros de Interação Binária Dependentes da Fase em Separadores Industriais de Polietileno de Baixa Densidade/ Phase-dependent Binary Interaction Parameters in Industrial Low-Density Polyethylene Separators

example, Jog et al. (2002) used the SAFT equation of state (Chapman et al. 1990) to describe the phase behavior of the LLDPE + solvent systems investigated by de Loos et al. (1996). The Sanchez-Lacombe equation of state (Sanchez and Lacombe, 1978) was used by Gauter and Heidemann (2001) to model the phase behavior of the systems polyethylene + n-hexane and polyethylene + ethylene. A modified Sanchez- Lacombe equation of state (Krenz et al., 2009) was used by Nagy et al. (2006) to correlate the phase behavior of the binary subsystems of ethylene + n-hexane + LLDPE and to predict the phase behavior of the ternary system using parameters obtained from the fit of the binary subsystems. The equation of Sako et al. (1989) was used with some success by Tork et al. (1999) to calculate the phase equilibrium in binary and ternary systems of polyolefins. Kontogeorgis et al. (1994) used the van der Waals EOS to correlate data from vapor-liquid equilibria for polymer solutions. They proposed a method to calculate the equation of state interaction parameter a and the co-volume bfor polymers from two volumetric data at low pressure. Orbey and Sandler (1994) applied the Peng-Robinson EOS (Peng and Robinson, 1976) along with the mixing rules proposed by Wong and Sandler (1992) to correlate vapor-liquid data for some polymer solutions. The SRK EOS, combined with the Flory-Huggins GE model and the Huron and Vidal (1979) mixing rule, was used by Orbey et al. (1998) to correlate polymer/solvent vapor-liquid equilibria data. Paricaud et al. (2004) correlated the liquid-liquid and vapor-liquid equilibrium of polyethylene-hydrocarbon systems with the SAFT-VR (Statistical Associating Fluid Theory for Potentials of Variable Range) approach and the Flory theory of crystallization. Recently, Costa et al (2008) carried out a detailed evaluation of several activity coefficient models and the activity coefficient from equations of state for the prediction of vapor-liquid and liquid-liquid equilibria for polymer systems both at infinite dilution and finite concentration.

Here the equation of state suggested by Gross and Sadowski (2001, 2002) on the basis of the perturbed-chain statistical associating fluid theory (PC-SAFT) was used to model the polyethylene process separators. The PC-SAFT EOS has been successfully tested on various systems, including nonpolar, polar and associating substances, as well as polymers and copolymers in a wide range of conditions (Guerrieri, 2007; Tumakaka *et al.* 2005; Spyriouni and Economou, 2005; Tumakaka and Sadowski, 2004; Cheluget *et al.* 2002). Some versions of the PC-SAFT model, the original (Gross and Sadowski,

2001, 2002), the simplified (von Solms et al., 2006; von Solms et al., 2004; Kouskoumvekaki et al., 2004) and the group contribution simplified (Tihic et al., 2009, 2008; von Solms et al., 2004) can be applied to polymer systems. The PC-SAFT model has been successfully tested for the modeling of the high and low-pressure separator units in industrial ethylene-polyethylene systems. Buchelli et al. (2004) investigated the performance of the PC-SAFT equation of state for modeling the high (HPS) and lowpressure (LPS) separator units downstream from a low-density polyethylene tubular reactor. Plant data were used to validate the equilibrium stage model prediction for the two gas-liquid flash separators, however, the pure component parameters and binary interaction parameters (BIP) of this model were obtained exclusively from experimental data published in the literature. The authors achieved good agreement between the model and LPS plant data, although the predicted solubility for the model was not in agreement with the plant-measured values for the HPS. Modeling and simulation of separation steps in polyethylene plant using the PC-SAFT equation of state was also carried out by Guerrieri (2007). In this work, in addition to the simulation of the LPS process separator with the BIP estimated from industrial experimental data, a simulation of the reactor was also carried out with BIP from literature. Moreover, the performances of SAFT (Chapman et al. 1990) and PC-SAFT (Gross and Sadowski, 2001, 2002) equations in modeling industrial data were compared. The resulting best model (PC-SAFT) was used later to simulate the behavior of the separator in operational conditions unlike those of typical industrial practice.

Detailed information on the composition of the phases at equilibrium for the wide ranges of temperature and pressure used during the commercial production is scarce for the process engineer. During various upsets in the process, he/she constantly faces problems which cause sudden changes in one or more basic process variables (pressure, temperature and conversion). Although some simulations have been carried out in industrial separators using the PC-SAFT equation of state, there is a need for a new approach to improve the performance of these simulations. Furthermore, as the separators operate in series there is a relationship between the output stream and the feed stream for the following stage of separation. Therefore, if an integrated simulation is devised, and if composition-dependent BIP are used, the BIP have to be different for each phase involved (phase-dependent BIP) in order to assure simulation consistency

and also to describe molecular forces that act differently on different phases properly. For example, not only do dielectric constants differ in the liquid and vapour phases, but also the molecular dipole moments. Thus, it is clear that interaction parameters may be expected to differ in the liquid and vapour phases and separate predictions are made for them (Haslam *et al.*, 2008). The aim of this study is to evaluate industrial simulations taking into account this different approach to BIP as a function of the phase characteristics involved.

VII.2. Process Description

LDPE is industrially synthesized at relatively high temperatures (180 to 300) °C and pressures (1000 to 3000) bar by free-radical bulk polymerization in supercritical ethylene. The high-pressure process includes three basic units: 1) a compression unit 2) a reactor and 3) a separation product system. The polymerization is carried out in a well-stirred single-stage or multistage autoclave or a tubular reactor. In this process, ethylene acts both as a reagent and solvent for the polymer and chain terminator agents (CTA: ethane, propene and propane) are added in very small quantities with ethylene. Due to the short reactor residence time (30-90 s) the monomer conversion is relatively low, between 10 and 25 wt % in autoclaves and closer 35 wt % in tubular reactors. The reactor effluent stream contains molten polymer, ethylene and a small amount of unreacted CTA which is depressurized across a pressure reduction valve to allow its subsequent separation. A schematic diagram is shown in Figure VII.1. The process is carried out adiabatically in two stages. In the first step, the reactor effluent (F2) is depressurized through a pressure reduction valve down to (150 to 250) bar. This allows the separation of the polymeric product from the unreacted ethylene in the HPS. The overhead monomer rich stream (F4) is cooled and recycled back to the reactor, whereas the bottom polymer rich stream (F3) undergoes a second separation step at a near atmospheric pressure in the LPS. The overhead stream of LPS (F6) is recycled back to the reactor, while the residual ethylene and comonomers dissolved in the molten polymer (F5) may be stripped under vacuum conditions in a devolatilizing extruder. One of the most important issues in the design of these flash separators is the prediction of the amount of monomer left in the final product. The presence of monomer in the polymer is undesirable for several reasons and should be minimized.



Figure VII.1. Simplified flowsheet of a LDPE plant.

VII.3. PC-SAFT Equation of State

The PC-SAFT EOS is based on a perturbation theory where the hard-chain reference term represents the repulsive forces and the perturbation terms reflect the various attractive interactions, as described in detail elsewhere (Gross and Sadowski, 2001, 2002). For associating fluids, this EOS is conveniently written in terms of the reduced residual Helmholtz free energy as follows:

$$\frac{A^{res}}{N \cdot k \cdot T} = \frac{A^{hc}}{N \cdot k \cdot T} + \frac{A^{disp}}{N \cdot k \cdot T} + \frac{A^{assoc}}{N \cdot k \cdot T}$$
(VII.1)

where A is the Helmholtz free energy per number of molecules, N is the total number of molecules, k is the Boltzmann constant, superscripts *res*, *hc*, *disp* and *assoc* identify the residual, the hard-chain, the dispersive attraction and the associative attraction contributions, respectively. All the required expressions for these terms in Eq. (VII.1), as well as the pure-component parameters for many substances, can be found in the literature (Gross and Sadowski, 2001, 2002). When PC-SAFT is used for mixtures, the conventional Berthelot-Lorenz combining rules used to calculate the mixture properties in the hard-chain and the dispersive interactions, as follows:

Yuri Guerrieri, Tese D.Sc., PEI/UFBA - 2017

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} \cdot \left(\sigma_i + \sigma_j\right) \tag{VII.2}$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} \cdot \left(1 - k_{ij}\right) \tag{VII.3}$$

where σ is the segment diameter and ε is the dispersion energy parameter.

VII.4. Results and Discussion

VII.4.1. Pure Component Parameters and BIP Fitting Criteria

The pure component parameters and segment parameters of the polymer for the PC-SAFT EOS are taken from literature (Gross and Sadowski, 2001, 2002) and are shown in Table VII.1, where *m* is the segment number, σ is the segment diameter and ε/k is the association energy.

Component	т	σ	ε/k
Component	[-]	[Å]	[K]
ethylene	1.5930	3.4450	176.47
ethane	1.6069	3.5206	191.42
propene	1.9597	3.5356	207.19
Propane	2.0020	3.6184	208.11
LDPE	0.0263 <i>·Mw</i>	4.0217	249.50

Table VII.1. Pure component parameters for PC-SAFT equation of state

Generally, data from literature are used to estimate BIP. However, at high pressure, experimental data from literature are scarce and simulation results using only these data are less accurate. Thus, industrial operational plant data were used here to estimate BIP and the Nelder-Mead simplex method (Nelder and Mead, 1964) is applied to minimize the following objective function:

$$OF = \sum_{i=1}^{nc} \left(\frac{w_i'^{calc} - w_i'^{exp}}{w_i'^{exp}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{nc} \left(\frac{w_i''^{calc} - w_i''^{exp}}{w_i''^{exp}} \right)^2$$
(VII.4)

where the superscripts *calc* and *exp* are related to the calculated and experimental values, respectively, w'_i is the mass composition of component *i* in the heavy phase, w''_i is the mass composition of component *i* in the light phase and *nc* is the number of components.

Regarding polymer phase equilibrium calculations, the component composition is usually presented as a mass fraction because the polymer has a much higher molecular weight than the solvent. The equation of state is defined in terms of molar fractions, which can lead to numerical problems for computing the polymer molar fraction as it becomes very small. A similar problem may occur when modeling polymer vapor-liquid equilibrium: in the gas phase, there is almost no polymer, but thermodynamically this value cannot be zero, even though it may be extremely low. Some difficulties for calculating phase equilibrium in flash separators arise from these features, such as the influence of mass and mole composition on the phase equilibrium, the general optimization strategy for the estimation of the EOS interaction parameters, the algorithms of flash calculation, the influence of low and high polymer concentration, and the convergence criteria at each step of the calculation. The reader is encouraged to refer to Costa *et al.* (2009) in order to see some numerical approaches to overcome these difficulties.

VII.4.2. Experimental Data Conditions

Circles in Figure VII.1 identify streams used in this study. Stream F1 contains ethylene and small amounts of propene and propane and feeds the reactor. The discharge stream (F2) containing ethylene, polymer, a small amount of ethane (formed in the reaction), propene, and propane, is sent to the HPS. The HPS bottom stream (F3) is sent to the LPS. The LPS top stream (F6) returns to the process and its bottom stream (F5), containing essentially pure polymer, is sent to the extruder. The following

experimental data are necessary to validate the HPS model: F2, T_{HPS}, P_{HPS} and z_{HPS} (input data); F3, x_{HPS} , F4 and y_{HPS} (output data), where z_{HPS} , x_{HPS} and y_{HPS} are the mass composition of the feed, bottom and top streams, respectively, F2, F3 and F4 are the total mass flow at the feed, bottom and top streams, respectively, and T_{HPS} and P_{HPS} are the HPS operational temperature and pressure, respectively. Similarly, the following experimental data are needed to validate the LPS model: F3, T_{LPS} , P_{LPS} and z_{LPS} (equal to x_{HPS}) (input data); F5, x_{LPS} , F6 and y_{LPS} (output data), where z_{LPS} , x_{LPS} and y_{LPS} are the mass composition of the feed, bottom and top streams, respectively, F3, F5 and F6 are the total mass flow at the feed, bottom and top streams, respectively, and T_{LPS} and P_{LPS} are the LPS operational temperature and pressure, respectively. Experimental data of flow, temperature and pressure were obtained from plant measurements. Some compositions were measured by on-line gas chromatograph and others were obtained through data reconciliation, although it was still necessary to assume some hypotheses, such as the absence of polymer in stream F6 and the consideration that stream F5 is composed of pure polymer. Data were collected at steady state, but there are some fluctuations which can never be completely avoided when dealing with industrial plant data. To cope with these, the data were collected in triplicate and an appropriate average was extracted from this data set. Further details involved in collecting and treating the industrial data are described elsewhere (Guerrieri, 2007; Embiruçu et al., 2008).

We selected eight resins to study the several aspects of LDPE flash separation. Table VII.2 shows the HPS and LPS operational conditions and the characteristics of the resins, including solid polymer density (ρ , an inverse and indirect measurement of the degree of branching), polydispersity index (*PDI*) and weight (*Mw*) and number (*Mn*) average molecular weights. In order to present sufficient information to follow the simulation problem Table VII.3 shows the feed range composition of the HPS and LPS separators and Table VII.4 to Table VII.5 show the compositions of all the streams for each resin.

Resin	ρ	Mw	Mn	PDI	T _{HPS}	P _{HPS}	T_{LPS}	P_{LPS}
	(g/cm^3)	(kg/mol)	(kg/mol)		(°C)	(bar)	(°C)	(bar)
LDPE-1	0.921	335	23.1	14.50	280.29	250.06	241.04	0.35
LDPE-2	0.921	295	25.9	11.40	278.80	251.90	239.49	0.42
LDPE-3	0.922	181	23.1	7.84	230.29	249.88	212.17	0.37
LDPE-4	0.923	166	21.8	7.61	253.03	250.55	226.73	0.46
LDPE-5	0.918	340	20.0	17.00	237.68	249.87	217.91	0.42
LDPE-6	0.921	322	28.2	11.42	277.17	249.54	242.73	0.41
LDPE-7	0.918	237	11.9	19.88	247.92	254.00	224.93	0.40
LDPE-8	0.921	426	16.5	25.84	265.33	253.28	235.69	0.42

Table VII.2. LDPE density and molecular weight and separators operational conditions

Table VII.3. LPDE feed range composition in the HPS and LPS separators

	H	PS	L	PS
	Min	Max	Min	Max
Ethylene	73.4	77.0	20.7	25.9
Ethane	0.3	2.6	0.1	0.8
Propene	0.0	0.2	0.0	0.1
Propane	0.0	1.6	0.0	0.5
LDPE	19.5	25.5	72.9	79.2

LDPE-1						
Stream	Ethylene	Ethane	Propene	Propane	LDPE	
F2	74.30	0.26	0.01	0.04	25.39	
F3	20.83	0.07	0.00^{*}	0.01	79.08	
F4	99.59	0.35	0.01	0.05	0.00	
F5	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	
F6	99.59	0.35	0.01	0.05	0.00	
		LD	PE-2			
Stream	Ethylene	Ethane	Propene	Propane	LDPE	
F2	74.07	0.37	0.02	0.04	25.50	
F3	20.70	0.10	0.01	0.01	79.18	
F4	99.42	0.49	0.03 0.05		0.00	
F5	0.00	0.00	0.00 0.00		100.00	
F6	99.42	0.49	0.03	0.05	0.00	
		LD	PE-3			
Stream	Ethylene	Ethane	Propene	Propane	LDPE	
F2	73.82	0.95	0.01	0.01	25.21	
F3	20.80	0.27	0.00^{\dagger}	0.00^{\ddagger}	78.92	
F4	98.70	1.27	0.01	0.02	0.00	
F5	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	
F6	98.70	1.27	0.01	0.02	0.00	
		LD	PE-4			
Stream	Ethylene	Ethane	Propene	Propane	LDPE	
F2	74.26	0.59	0.01	0.01	25.14	
F3	20.96	0.17	0.00^{\S}	0.00^{\dagger}	78.87	
F4	99.20	0.78	0.01	0.01	0.00	
F5	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	
F6	99.20	0.78	0.01	0.01	0.00	

Table VII.4. Mass fractions of ethylene, ethane, propene, propane and LDPE of all the streams: LDPE resins 1 to 4

*2.31·10⁻³; [†]2.64 ·10⁻³; [‡]3.62 ·10⁻³; [§]1.89 ·10⁻³; [‡]2.98 ·10⁻³.

	LDPE-5							
Stream	Ethylene	Ethane	Propene	Propane	LDPE			
F2	77.03	1.86	0.01	1.58	19.52			
F3	25.90	0.63	0.00	0.53	72.94			
F4	95.71	2.31	0.01	1.97	0.00			
F5	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00			
F6	95.71	2.31	0.01	1.97	0.00			
		LDI	РЕ-6					
Stream	Ethylene	Ethane	Propene	Propane	LDPE			
F1	98.79	1.17	0.03	0.02	0.00			
F2	74.26	1.36	0.02	0.02	24.33			
F3	21.46	0.39	0.01	0.00*	78.13			
F4	98.15	1.80	0.03	0.02	0.00			
F5	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00			
F6	98.15	1.80	0.03	0.02	0.00			
		LDF	PE-7					
Stream	Ethylene	Ethane	Propene	Propane	LDPE			
F2	73.45	2.55	0.19	0.58	23.23			
F3	21.94	0.76	0.06	0.17	77.07			
F4	95.67	3.33	0.25	0.76	0.00			
F5	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00			
F6	95.67	3.33	0.25	0.76	0.00			
		LDI	PE-8					
Stream	Ethylene	Ethane	Propene	Propane	LDPE			
F2	75.17	1.73	0.03	0.59	22.48			
F3	22.97	0.53	0.01	0.18	76.32			
F4	96.97	2.23	0.03	0.76	0.00			
F5	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00			
F6	96.97	2.23	0.03	0.76	0.00			

Table VII.5. Mass fractions of ethylene, ethane, propene, propane and LDPE of all the streams: LDPE resins 5 to 8

* 4.80 · 10⁻³.

VII.4.3. Simulation Results

The polymer is assumed to be monodisperse for all systems because the molar masses are high and because molecular weight distribution (MWD) data are available only for resins LDPE-1 and LDPE-6. This assumption is also due to the negligible effect of polydispersity on the overall model performance, previously investigated and shown in Costa *et al.* (2009) where the polymer was discretized into 5 pseudo-components. They concluded that there is no significant difference between model predictions and plant data for both monodisperse and polydisperse polymers. The only advantage noted in considering a polymer polydisperse instead of monodisperse is an evaluation of the wax composition obtained in the top separator. In addition, the density data presented in Table VII.2 show that the effect of the degree of branching is probably small in the systems analyzed here. As shown in Eq. (VII.5), weight-average molar masses were used in the calculations and, as stated earlier, the pure component parameters and segment parameters of the polymer for the PC-SAFT EOS are taken from literature (Gross and Sadowski, 2001, 2002).

Every discussion below assumes that the thermodynamic model is conceptually capably be able to describe the interactions between polymer and solvent. Even so, it requires the BIP fitting, as here for PC-SAFT model. If this model is not so suitable, all its inability to describe the interaction among the molecules will be encompassed by the BIP, limiting the physical interpretation of its value. A more detailed discussion about BIP concept and interpretation is presentment in Chapter VI of this thesis.

VII.4.3.1. Overall BIP estimated for the LPS and HPS simulations

Using the above-mentioned calculation method the BIP (LDPE-solvents) required to fit the industrial data for each LDPE resin was obtained. The calculated values are shown in Table VII.6 for the low and high pressure separators for each LDPE resin. These BIP are the same for LDPE + (solvent: monomers and all small molecules), and all the other BIP were set to zero.

There are two physical reasoning we can use to explain the different values obtained for the BIP at high and low pressures: i) one way is to analyze the BIP considering their effect on interaction energy, through their relative values ii) and the other is to analyze these results as a consequence of "ideal mixing" deviations, represented by BIP absolute values. The analysis of these two rationales is controversial and sometimes even conflicting due to complex interactions arising from the different chemical nature (though this difference is not observed in the systems analyzed here) of the components, in addition to differences in size and shape, and also from the different pressure and temperature levels (although this variable does not present levels appreciably different here). Although it is difficult to represent the complex behavior of molecular interactions present in non-ideal systems using a combining rule as simple as Eq. (VII.3), there are several approaches in literature showing how this behavior can be synthesized in BIP.

Resin	LPS k_{ij}	HPS k_{ij}
LDPE-1	0.1323	-0.0643
LDPE-2	0.1393	-0.0611
LDPE-3	0.1764	-0.0448
LDPE-4	0.1037	-0.0545
LDPE-5	0.1594	-0.1068
LDPE-6	0.1159	-0.0772
LDPE-7	0.1713	-0.0720
LDPE-8	0.1361	-0.0870

Table VII.6. Overall BIP used for LPS and HPS simulations (LDPE resins with any solvent)

Considering the effect on interaction energy, from the mixing rule [Eq. (VII.3)], a negative k_{ij} results in a higher interaction energy, i.e. interactions are greater at higher pressures. The positive sign gives out a lower interaction energy at lower pressures, which is consistent with the fact that stronger polymer-solvent interactions are more common at high pressures than at atmospheric pressure (as in LPS).

From another point of view, the absolute value of k_{ij} represents the deviations from "ideal mixing", which depends on differences in molecular size and intermolecular

forces. For the systems analyzed the intermolecular forces may be considered to be similar regarding the chemical nature of their components. Thus, "ideal mixing" deviations are related mainly to molecular size differences through the different molecular weights of the polymer and the resulting molecular re-arrangements. Therefore the molecular weight is the variable that most influences the BIP of the systems analyzed. In this case, in the comparison between LPS and HPS, BIP shows smaller absolute values for HPS. This result is an indication that there is a greater "ideal mixing" deviation in LPS than in HPS. This may be because the pressure is substantially lower in LPS, and when the pressure is low there is a substantial mobility of the molecules in the liquid phase, allowing a large number of polymer arrangements and consequently a greater "ideal mixing" deviation. As will be shown later, the overall BPI is greatly influenced by the liquid phase interactions because, given the increased non ideality of this phase compared to the vapor phase, not considering liquid phase binary interactions produces more errors in Eq. (VII.4) than disregarding binary interactions in the vapor phase does.

VII.4.3.2. Phase-dependent BIP estimated for the LPS and HPS simulations

The BIP (LDPE-solvents) for each phase (kl_{ij} for liquid phase and kv_{ij} for vapor phase) required to fit the experimental data for each LDPE resin are shown in Table VII.7 for LPS. As explained earlier, when comparing the BIP values exhibited in Table VII.6 with the kl_{ij} values in Table VII.7, no significant difference is observed. The same comparisons with the kv_{ij} values demonstrate that there is no similarity between these values and the overall BIP values.

Resin	LPS <i>k</i> _{ij} (Table VII.6)	LPS kl _{ij}	LPS kv _{ij}	HPS k_{ij} (Table VII.6)	HPS kl _{ij}	HPS kv _{ij}
LDPE-1	0.1323	0.1322	-0.0120	-0.0643	-0.0630	-0.1526
LDPE-2	0.1393	0.1393	-0.0128	-0.0611	-0.0589	-0.1380
LDPE-3	0.1764	0.1837	-0.0137	-0.0448	-0.0405	-0.0938
LDPE-4	0.1037	0.1025	-0.0142	-0.0545	-0.0518	-0.1108
LDPE-5	0.1594	0.1589	-0.0150	-0.1068	-0.0935	-0.1989
LDPE-6	0.1159	0.1127	-0.0152	-0.0772	-0.0718	-0.1337
LDPE-7	0.1713	0.1714	-0.0163	-0.0720	-0.0589	-0.1456
LDPE-8	0.1361	0.1361	-0.0125	-0.0870	-0.0774	-0.1784

Table VII.7. Phase-dependent BIP used for LPS simulation (LDPE resins with any solvent)

Table VII.7 also displays the values of the estimated BIP for the liquid (kl_{ij}) and vapor (kv_{ij}) phases for the HPS. The same behavior observed in LPS is detected in HPS, i.e. there is a great resemblance between the overall (k_{ij}) and liquid phase (kl_{ij}) BIP values. As can be seen in Table VII.7 there is a marked difference between the values of the interaction parameters when considering the liquid (kl_{ij}) and vapor phases (kv_{ij}) separately. This difference corroborates the importance of considering different BIP for the two phases in equilibrium.

There are two possible conceptual assessments of the behavior expressed by the BIP values in Table VII.7. Regarding the effect on interaction energy (evaluated by BIP relative values), the same considerations concerning overall BIP apply to phase-dependent BIP. In both LPS and HPS, $kv_{ij} < kl_{ij}$, i.e. interactions are stronger in the vapor phase. Moreover, as kv_{ij} (HPS) $< kv_{ij}$ (LPS), the vapor phase interactions are higher in HPS (in agreement with common knowledge). Likewise, kl_{ij} (HPS) $< kl_{ij}$ (LPS) implies that interactions are greater at higher pressures, which is also a reasonable interpretation.

Yuri Guerrieri, Tese D.Sc., PEI/UFBA - 2017

On the other hand, an "ideal mixing" deviation analysis (evaluated by BIP absolute values) can also be performed. Concerning the similarity of the overall BIP values (k_{ij}) and the liquid phase BIP values (kl_{ij}) for the two separators, this behavior can be credited to the fact that most of the composition of the liquid phase consists of polymer. This apparently seems to be an important factor when considering the ideality deviation as arising from several possible molecular arrangements. Therefore, as stated earlier, the non-ideality of the liquid phase is greater than the non-ideality of the vapor phase and thus the mass composition errors of the former are greater and exert more influence over the objective function (*OF*) expressed by Eq. (VII.4). As the same *OF* is used either to obtain the overall BIP or the phase-dependent BIP, the overall BIP values (k_{ij}) tend to be naturally close to the liquid phase BIP values (kl_{ij}) .

Now we analyze the difference between the liquid (kl_{ij}) and vapor (kv_{ij}) phases BIP values for LPS displayed in Table VII.7. As stated earlier, in low pressure conditions the molecules mobility in the liquid phase is significant, resulting in a greater number of polymer arrangements. In the vapor phase the molecules have higher mobility. However, due to the fact that the components have similar molecular structures (polymer content is negligible) and they are more distant from each other than the molecules of the liquid phase, their interactions are weaker, and consequently $|kl_{ij}| >$ $|kv_{ij}|$. On the other hand, an opposite effect is observed in HPS as shown in Table VII.7. Here even though the polymer is presented in larger quantities in the liquid phase, the probability of different molecular arrangements is much lower because the pressure is too high. The term "packaging" can be used to express this behavior and consequently these compact molecular arrangements. Moreover, the high pressure in HPS induces an increase in the number of interactions between the molecules in vapor phase which causes a pronounced effect on kv_{ij} . As a result, $|kl_{ij}| < |kv_{ij}|$ in HPS.

VII.4.3.3. Correlations for overall and phase-dependent BIP in the LPS and HPS simulations

BIP of EOS are usually estimated considering only temperature dependence, but for polymer it is possible to develop BIP correlations with temperature, composition and molecular weight as independent variables. For polymer systems, parameters dependence on mixture composition cannot be neglected (Costa *et al.* 2009, 2010, 2011) and should take into account the segment interactions and their molecular displacements. Wohlfarth and Rätzsch (1981) present a detailed discussion of the dependence of interaction parameters on temperature, composition and molecular weight distribution. However, a typical problem that appears is the choice of the reference composition (feed, top or bottom). As the separator feed composition changes less than that of the top and bottom streams, it is more consistent to assume that the parameters depend on feed composition. This approach works well if the two separators are being considered independently, but inconsistencies in stability tests and energy balances arise in simulation of integrated piece of equipment because the HPS liquid withdrawn is the feed to the LPS and the BIP associated with this liquid stream changes and so too the thermodynamic properties. In such situations we can consider a different BIP for each phase, which would overcome these problems (this approach would be also in agreement with G^E -based mixing rules, which are thermodynamically consistent models and where the BIP are indirectly related to the composition of each phase). Although this procedure is more involved numerically, it brings a more consistent theoretical framework. Therefore, BIP values were correlated as a function of polymer molecular weight, outlet composition and pressure (since temperature variations are not sufficiently informative).

In order to show the predictive ability of PC-SAFT with these correlations, 5 resins (1, 2, 4, 7 and 8) among the 8 investigated resins were randomly chosen to estimate a correlation for the BIP and the other 3 resins (3, 5 and 6) were used to evaluate the prediction capability of this correlation. The target is to determine a unique correlation for the liquid phase parameter appropriate for the two separators simultaneously as well as a single one for the vapor phase. Therefore, with the five resins mentioned above, the parameters for the vapor phase of the two separators were simultaneously merged, based on running a Nelder-Mead optimization simultaneously on all ten systems to adjust the parameters. A similar approach was used for the liquid phase with the same selected systems. Several attempts have been made to establish a connection between BIP and the molecular weight of the resin, pressure and outlet composition in LPS and HPS. The following equation was found to be suitable for the liquid phase:

Cp. VII. Parâmetros de Interação Binária Dependentes da Fase em Separadores Industriais de Polietileno de Baixa Densidade/ Phase-dependent Binary Interaction Parameters in Industrial Low-Density Polyethylene Separators

$$kl_{ij} = \frac{\alpha + X1 + \beta \cdot X2^2}{\gamma + \delta \cdot X2^2 + \eta \cdot X2^3}$$
(VII.5)

where X1 = P, $X2 = Mw \cdot 10^{-3}/\% Pol$, *P* is the pressure (atm), *Mw* is the weight average molecular weight, % Pol is the polymer percentile weight in liquid phase, whereas the following one for vapor phase:

$$kv_{ij} = \frac{\omega + X3}{\theta + \delta \cdot X1^2 + \frac{\gamma}{X1}}$$
(VII.6)

where X1 = P, $X3 = \frac{Ethyl}{\frac{6}{Etha}}$, $\frac{6}{Ethyl}$ and $\frac{6}{Etha}$ are the ethylene and ethane percentile weight in the vapor phase composition respectively. The values of the constants of Eqs. (VII.5) and (VII.6) are shown in Table VII.8. It is important to highlight the need to use the composition of the most concentrated component as an independent variable because these correlations are extremely sensitive to variations around low composition variables due to convergence problems, and also to highlight the thermodynamic consistency of using pressure-dependent BIP, as shown in Appendix VII.A.

In order to make a fair comparison between the overall and phase-dependent approaches, a correlation was also developed for the estimated overall BIP:

$$k_{ij} = \frac{\alpha + X1}{\gamma + \lambda \cdot X2}$$
(VII.7)

where X1 = P, $X2 = Mw \cdot 10^{-3}/\% Pol$, *P* is the pressure (atm), *Mw* is the weight average molecular weight, % Pol is the polymer percentile weight in the liquid phase. The values of the constants of Eq. (VII.7) are also shown in Table VII.8. It must also be emphasized that all the correlations do reduce to an ideal mixing state at limit

conditions (i.e. k_{ij} tends to zero at very low pressure and polymer concentration, which also means low molecular weight), as shown by Eq. (VII.8).

$$\lim_{\substack{P \to 0 \\ (X1 \to 0) \\ \gamma \neq 0 \to 0 \\ (X2 \to \infty)}} \left(\frac{\alpha + X1 + \beta \cdot X2^2}{\gamma + \delta \cdot X2^2 + \eta \cdot X2^3} \right) = \lim_{\substack{P \to 0 \\ (X1 \to 0) \\ (X1 \to 0) \\ \gamma \neq 0 \to 0 \\ \gamma \neq 0 \\ \gamma \neq 0 \to 0 \\ \gamma \neq 0 \\ \gamma \neq$$

Table VII.8. Constants for overall and phase-dependent BIP used with LPS and HPSsimulations (LDPE resins with any solvent)

Constant	<i>k</i> _{ij}	kl _{ij}	kv _{ij}
α [atm]	$-1.80\ 10^2$	-1.89 10 ²	-
β [atm·mol ² ·kg ⁻²]	-	1.33 10 ³	-
$\delta [\mathrm{atm}\cdot\mathrm{mol}^2\cdot\mathrm{kg}^{-2}]$	-	6.88 10 ¹	$1.44 \ 10^3$
η [atm·mol ³ ·kg ⁻³]	-	-1.13 10 ¹	-
γ [atm]	$-1.44 \ 10^3$	$-1.58\ 10^3$	4.88 10 ³
$\lambda [\text{mol·kg}^{-1}]$	$3.26 \ 10^{0}$	-	-
heta [-]	-	-	-9.64 10 ⁴
ω[-]	-	-	9.57 10 ²

At this stage we can compare the simulations from the thermodynamic framework described above with the overall BIP approach and the plant measurements for the LPS. Figure VII.2 shows the comparison of the model predictions and the plant measurements of the overhead ethylene composition. This assessment involves the use of four different approaches: overall (Table VII.6) and phase-dependent (Table VII.7) estimated BIP for each resin, and the developed correlations, expressed by Eqs. (VII.5), (VII.6) and (VII.7), where only five resins were used for the adjustment.

From Figure VII.2 and Table VII.9 we can conclude that the phase-dependent BIP correlations expressed by Eqs. (VII.5) and (VII.6) and the overall correlation expressed by Eq. (VII.7) are quite adequate, although the difference between using phase-dependent BIP *versus* overall BIP is not clearly noticeable when expressed in terms of phase composition (liquid compositions are not shown since the liquid phase is almost pure polymer). Another point to be highlighted is the quality of the vapor phase correlation expressed by Eq. (VII.6) despite the fact that it encompasses binary interactions at low and high pressure levels.



Figure VII.2. LPS overhead ethylene composition. Experimental and predicted data using overall and phase-dependent estimated and correlated BIP.

Table VII.9 shows that for LPS there is no correlation between the magnitude of the errors and the fact that the system has been used or not in developing the correlation. That is, the modeling error for the top compositions of ethane and ethylene are independent of the estimation procedure as well as the fact that the resins have been selected to fit or not (the case of resins 3, 5, 6).

Resin	Overall o BIP (Tab	Overall estimated BIP (Table VII.6)		Phase-dependent estimated BIP (Table VII.7)		Overall correlated BIP [Eq. (VII.7)]		Phase-dependent correlated BIP [Eqs. (VII.5) and (VII.6)]	
	Etha ²	Ethyl ³	Etha ²	Ethyl ³	Etha ²	Ethyl ³	Etha ²	Ethyl ³	
LDPE-1	4.40	0.02	4.40	0.02	4.40	0.02	4.40	0.02	
LDPE-2	1.98	0.00	1.98	0.00	1.98	0.00	1.98	0.00	
LDPE-3	-0.85	0.03	-0.80	0.07	-0.82	0.07	-0.82	0.07	
LDPE-4	-3.11	0.04	-3.09	0.04	-3.11	0.04	-3.11	0.04	
LDPE-5	-0.76	0.02	-0.76	0.02	-0.76	0.02	-0.76	0.02	
LDPE-6	0.90	-0.01	0.91	-0.01	0.90	-0.01	0.90	-0.01	
LDPE-7	0.30	-0.18	0.30	-0.18	0.30	-0.18	0.30	-0.18	
LDPE-8	-0.33	0.00	-0.33	0.00	-0.34	0.00	-0.33	0.00	

Table VII.9. LPS overhead ethane and ethylene model composition errors¹

 $^{1} error[\%] = 100 \cdot (exp - calc) / exp$; ²Ethane; ³Ethylene.

Figure VII.3 to Figure VII.5 and Table VII.10 to Table VII.11 show the comparison of the model predictions and the plant measurements of the overhead and bottom polymer and ethylene compositions in the HPS, again with the four different approaches: overall (Table VII.6) and phase-dependent (Table VII.7) estimated BIP, and the developed correlations, Eqs. (VII.5), (VII.6) and (VII.7). There is one important difference between this evaluation and the preceding one (LPS). The results show that when the simulation is performed using an overall BIP there is a systematic underestimation regarding the experimental value for ethylene and polyethylene in the bottom stream. With regard to ethylene in the overhead there is an overestimated composition when compared to the experimental value. Since the polymer is the most important component in the process, an underestimation of this composition leads to a performance calculation yield lower than the real operation one. Furthermore, ethylene, which is also underestimated by the model, when in excess hampers the transport of polymer to the extruder and creates an explosive environment in the storage silos.

Another important problem that can be observed when using overall BIP is related to ethylene behavior in HPS overhead. As the calculated amount is higher than the experimental value, the amount of fresh ethylene to be added to the reactor would be lower than the operational value, resulting in a lower production than the real one, since the HPS top stream is recirculated to the reactor (stream F4 in Figure VII.1). Another two points must be highlighted. First, a significant improvement is observed when using phase-dependent estimated BIP (Table VII.7). This excellent performance can be observed in bottom and overhead for all components. Second, even the predictive correlations expressed by Eqs. (VII.5) and (VII.6) show a significant improvement over the use of the overall BIP approach. When we compare the predictive correlation results for both approaches the superiority of the phase-dependent BIP is even greater.

It should be also emphasized that although relatively few experimental data (5 points in each separator, summing 10 data points for fitting the correlation of each phase) have been used, the model had still shown significant predictive behavior. As can be seen in Table VII.10, the overall correlated BIP show a greater relative error for both components when compared with the overall estimated BIP or with phase-dependent BIP (estimated or correlated). This is also true regarding their predictive capability, as can be seen from the relative errors for resins 3, 5 and 6, especially in the overhead compositions shown in Table VII.11.
Cp. VII. Parâmetros de Interação Binária Dependentes da Fase em Separadores Industriais de Polietileno de Baixa Densidade/ Phase-dependent Binary Interaction Parameters in Industrial Low-Density Polyethylene Separators



Figure VII.3. HPS bottom polymer composition. Experimental and predicted data using overall and phase-dependent estimated and correlated BIP.



Figure VII.4. HPS bottom ethylene composition. Experimental and predicted data using overall and phase-dependent estimated and correlated BIP.

Cp. VII. Parâmetros de Interação Binária Dependentes da Fase em Separadores Industriais de Polietileno de Baixa Densidade/ Phase-dependent Binary Interaction Parameters in Industrial Low-Density Polyethylene Separators

Resin	Overall estimated BIP (Table VII.6)		Phase-dependent estimated BIP (Table VII.7)		Overall correlated BIP [Eq. (VII.7)]		Phase-dependent correlated BIP [Eqs. (VII.5) and (VII.6)]	
	Polym ²	Ethyl ³	Polym ²	Ethyl ³	Polym ²	Ethyl ³	Polym ²	Ethyl ³
LDPE-1	0.36	1.36	-0.01	-0.03	-1.19	8.55	0.61	-2.01
LDPE-2	0.47	1.80	0.01	0.03	-0.60	7.78	0.69	-2.44
LDPE-3	1.09	3.54	0.02	0.07	1.88	5.26	1.09	-5.18
LDPE-4	0.65	2.38	0.02	0.08	-0.01	7.85	-0.73	2.18
LDPE-5	5.31	12.47	-0.31	-0.82	-2.03	48.50	-1.23	22.19
LDPE-6	1.31	4.86	0.04	0.14	-1.70	23.58	-0.66	1.05
LDPE-7	3.48	9.65	-0.16	-0.40	1.77	32.72	-0.34	-2.51
LDPE-8	2.69	8.58	-0.18	-0.54	-0.92	32.32	-0.06	6.08

Table VII.10. HPS bottom polymer and ethylene model composition errors¹

¹ *error*[%] = $100 \cdot (exp - calc) / exp$; ²Polymer; ³Ethylene.



Figure VII.5. HPS overhead ethylene composition. Experimental and predicted data using overall and phase-dependent estimated and correlated BIP.

Resin	Overall estimated BIP (Table VII.6)		Phase-dependent estimated BIP (Table VII.7)		Overall correlated BIP [Eq. (VII.7)]		Phase-dependent correlated BIP [Eqs. (VII.5) and (VII.6)]	
	Etha ²	Ethyl ³	Etha ²	Ethyl ³	Etha ²	Ethyl ³	Etha ²	Ethyl ³
LDPE-1	58.51	-0.26	-6.61	0.01	93.70	-0.39	-9.73	-0.03
LDPE-2	56.86	-0.36	-6.93	-0.01	93.74	-0.54	-11.75	-0.02
LDPE-3	57.62	-0.77	-0.37	-0.02	95.48	-1.26	-10.48	0.11
LDPE-4	57.30	-0.48	-1.39	-0.01	94.45	-0.77	-10.66	0.06
LDPE-5	33.51	-2.86	-9.23	0.16	85.96	-4.14	-9.46	-1.84
LDPE-6	50.03	-0.95	-0.41	-0.01	89.82	-1.68	-9.40	0.14
LDPE-7	39.56	-2.23	-7.57	0.09	88.31	-3.93	-9.46	0.35
LDPE-8	42.11	-1.77	-8.61	0.12	89.48	-2.86	-9.94	-0.57

Table VII.11. HPS overhead ethane and ethylene model composition errors¹

 $^{1}error[\%] = 100 \cdot (exp - calc) / exp$; ²Ethane; ³Ethylene.

VII.5. Conclusions

In order to simulate the flash HPS (high pressure separator) and LPS (low pressure separator) in an industrial polyethylene process, experimental plant data of LDPE (low-density polyethylene) resins were used to test the PC-SAFT (perturbedchain statistical associating fluid theory) EOS (equation of state) performance. To obtain quantitative results the most confident values of binary interaction parameters (BIP) should be determined from comprehensive experimental data of wellcharacterized polymer samples. The results obtained in this article emphasize the importance of the phase-dependent BIP in developing the calculation procedure for an ethylene-polyethylene system at high and low pressure and show how it can be used. One advantage of the improved BIP is the fact that they correctly predict phase behavior for both small molecules and polyethylene at LPS and HPS. However, more importantly they allow for wide-plant simulation consistency when composition-dependent BIP are used in polymer systems, a fact which should not be overlooked in many situations. Furthermore, we can express more accurately what is happening at each phase in terms of intermolecular forces as the intensity and nature of these forces are quite different and complex as can be seen elsewhere (Haslam *et al.*, 2008).

Phase equilibrium BIP obtained through the predictive correlations developed in this work may be used for practical industrial purposes, i.e. in the conditions prevailing during the separation of ethylene-polyethylene mixture. In order to achieve better BIP predictions, and thus a better adjustment between experimental and calculated data using this approach, more experimental data are required.

VII.6. Conclusões

Com o intuito de simular o flash HPS (separador de alta pressão) e LPS (separador de baixa pressão) em um processo industrial de polietileno, foram utilizados dados experimentais de plantas de resinas LDPE (polietileno de baixa densidade) para testar o desempenho da Equação de Estado (EdE) PC-SAFT (teoria estatística de fluidos associativos com cadeia perturbada). Para obter resultados quantitativos, os valores mais confiantes dos parâmetros de interação binária (BIP) devem ser determinados a partir de dados experimentais abrangentes de amostras de polímero bem caracterizadas. Os resultados obtidos neste artigo enfatizam a importância do BIP dependente da fase no desenvolvimento do procedimento de cálculo para um sistema de etileno-polietileno a alta e baixa pressão e mostram como ele pode ser usado. Uma vantagem do BIP melhorado é o fato de que eles predizem corretamente o comportamento de fase para moléculas pequenas e polietileno no LPS e HPS. No entanto, o que é mais importante é que permitem a consistência da simulação de plantas grandes quando o BIP dependente da composição é usado em sistemas poliméricos, fato que não deve ser esquecido em muitas situações. Além disso, podemos expressar com mais precisão o que está acontecendo em cada fase em termos de forças intermoleculares, já que a intensidade e a natureza dessas forças são bastante diferentes e complexas como pode ser visto na literatura (Haslam et al., 2008).

O BIP obtido a partir do equilíbrio de fase através das correlações preditivas desenvolvidas neste trabalho pode ser utilizado para fins industriais práticos, isto é, nas

Cp. VII. Parâmetros de Interação Binária Dependentes da Fase em Separadores Industriais de Polietileno de Baixa Densidade/ Phase-dependent Binary Interaction Parameters in Industrial Low-Density Polyethylene Separators

condições onde prevalece a mistura de etileno-polietileno durante a separação. Para obter melhores previsões de BIP e, portanto, um melhor ajuste entre dados experimentais e calculados usado esta abordagem, são necessários mais dados experimentais.

VII.7. References

- Bogdanovic, V.; Tasic, A.; Djordjevic B. Industrial Aspects of Phase Separation in Ethylene-Polyethylene System at Pressures of 15-30 MPa. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 24, p. 576-581, 1985.
- Buchelli, A.; Call, M. L.; Brown, A. L.; Bokis, C. P.; Ramanathan, S.; Franjione, J. Nonequilibrium Behavior in Ethylene/Polyethylene Flash Separators. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, p. 1768-1778, 2004.
- Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, p. 1709-1721, 1990.
- Cheluget, E. L.; Bokis, C. P.; Wardhaugh, L.; Chen, C.-C.; Fisher, J. Modeling Polyethylene Fractionation Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 968-988, 2002.
- Costa, G. M. N.; Guerrieri, Y.; Kislansky, S.; Vieira de Melo, S. A. B.; Embiruçu, M.; Pessoa, F. L. P. Computational aspects for optimization of high pressure phase equilibrium for polymer industrial systems. *Computer-Aided Chemical Engineering*, v. 27, p. 405-410, 2009.
- Costa, G. M. N.; Guerrierri, Y.; Kislansky, S.; Pessoa, F. L. P.; Vieira de Melo, S. A. B.; Embiruçu, M. Simulation of Flash Separation in Polyethylene Industrial Processing: Comparison of SRK and SL Equations of State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 8613-8628, 2009.
- Costa, G. M. N.; Kislansky, S.; Guerrierri, Y.; Pessoa, F. L. P.; Vieira de Melo, S. A. B.; Embiruçu, M. Calculation of Pressure-Temperature Diagrams and Distance for Phase Transition in Polyethylene Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49, p. 12242-12253, 2010.
- Costa, G. M. N.; Kislansky, S.; Oliveira, L. C.; Pessoa, F. L. P.; Vieira de Melo, S. A. B.; Embiruçu, M. Modeling Solid-Liquid Equilibrium for Polyethylene and Polypropylene Solutions with Equations of State. J. Appl. Polym. Sci., v. 121, p. 1832-1849, 2011.
- Costa, G.; Dias, T. S.; Cardoso, M. M.; Pereira, Y.; Pessoa, F. L. P.; Vieira de Melo, S. A. B.; Embiruçu, M. Prediction of Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria for Polymer Systems: Comparison of Activity Coefficient Models. *Fluid Phase Equilibria*, v. 267, p. 140-149, 2008.
- de Loos, T. W.; de Graaf, L. J.; de Swaan Arons, J. Liquid-Liquid Phase Separation in Linear Low Density Polyethylene-Solvent Systems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 117, p. 40-47, 1996.

- Embiruçu, M.; Prata, D. M.; Lima, E. L.; Pinto, J. C. Continuous Soluble Ziegler-Natta Ethylene Polymerizations in Reactor Trains, Part 2: Estimation of Kinetic Parameters from Industrial Data. *Macrom. Reac. Eng.*, v. 2, p. 142-160, 2008.
- Gauter, K.; Heidemann, R. A. Modeling Polyethylene-Solvent Mixtures with the Sanchez-Lacombe Equation. *Fluid Phase Equilibria*, v. 183-184, p. 87-97, 2001.
- Gross, J.; Sadowski, G. Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 5510-5515, 2002.
- Gross, J.; Sadowski, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 1244-1260, 2001.
- Guerrieri, Y. Modeling and Simulation of Phase Equilibria in Polyethylene Plants Using PC-SAFT Equation of State. Master Thesis (In Portuguese), FEQ-UNICAMP, 2007.
- Haslam, A. J.; Galindo, A.; Jackson, G. Prediction of Binary Intermolecular Potential Parameters for Use in Modeling Fluid Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 266, 105-128, 2008.
- Hudson, G. H.; McCoubrey, J. C. Intermolecular Forces Between Unlike Molecules. *Trans. Faraday Soc.*, v. 56, p. 761-766, 1960.
- Huron, M. J.; Vidal, J. New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapour-Liquid Equilibria of Strongly Nonideal Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 3, p. 255-327, 1979.
- Jog, P. K.; Chapman, W. G.; Gupta, S. K.; Swindoll, R. D. Modeling of Liquid-Liquid Phase Separation in Linear Low Density Polyethylene-Solvent Systems Using the Statistical Associating Fluid Theory Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 887-891, 2002.
- Kontogeorgis, G. M.; Harismiadis, V. I.; Fredenslund, A.; Tassios, D. P. Application of the van der Waals Equation of State to Polymers I. Correlation. *Fluid Phase Equilibria*, v. 96, p. 65-92, 1994.
- Kouskoumvekaki, I. A.; von Solms, N.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M. Application of a Simplified Perturbed Chain SAFT Equation of State to Complex Systems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 215, p. 71-78, 2004.
- Krenz, R.; Laursen, T., Heidemann, R. A. The Modified Sanchez-Lacombe Equation of State Applied to Polydisperse Polyethylene Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 10664-10681, 2009.

- Nagy, I.; de Loos, T. W.; Krenz, R. A.; Heidemann, R. A. High Pressure Equilibria in the Systems Linear Low Density Polyethylene + n-Hexane and Linear Low Density Polyethylene + n-Hexane + Ethylene: Experimental Results and Modeling with Sanchez-Lacombe Equation of State. J. of Supercritical Fluids, v. 37, p. 115-124, 2006.
- Nelder, J. A.; Mead, R. A Simplex Method for Function Minimization. *Computer Journal*, v. 7, p. 308-313, 1964.
- Orbey H.; Bokis, C. P.; Chen, C.-C. Polymer-Solvent Vapor-Liquid Equilibrium: Equations of State versus Activity Coefficient Models. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, 1567-1573, 1998.
- Orbey, H.; Bokis, C. P.; Chen, C.-C. Equation of State Modeling of Phase Equilibrium in the Low-Density Polyethylene Process: The Sanchez-Lacombe, Statistical Associating Fluid Theory and Polymer-Soave-Redlich-Kwong Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, p. 4481-4491, 1998.
- Orbey, N.; Sandler, S. I. Vapor Liquid Equilibrium of Polymer Solutions Using a Cubic Equation of State. *AIChE J.*, v. 40, p. 1203-1209, 1994.
- Paricaud, P.; Galindo, A.; Jackson, G. Modeling the Cloud Curves and the Solubility of Gases in Amorphous and Semicrystalline Polyethylene with the SAFT-VR Approach and Flory Theory of Crystallization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, 6871-6889, 2004.
- Peng, D. Y.; Robinson, D. B. A New Two-Constant Equation of Sate. Ind. Eng. Chem. Fundam., v. 15, p. 59-64, 1976.
- Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; de Azevedo; E. G. *Molecular Thermodynamics of Fluid–Phase Equilibria*. Prentice-Hall, 1999.
- Sako, T.; Wu, A. H.; Prausnitz, J. M. A Cubic Equation of State for the High-Pressure Phase Equilibria of Mixtures Containing Polymers and Volatile Fluids. J. Appl. Polym. Sci., v. 38, p. 1839-1858, 1989.
- Sanchez, I. C.; Lacombe, R. H. Statistical Thermodynamics of Polymer Solutions. *Macromolecules*, v. 11, p. 1145-1156, 1978.
- Spyriouni, T.; Economou, I. G. Evaluation of SAFT and PC-SAFT Models for the Description of Ho- and Co-Polymer Solution Phase Equilibria. *Polymer*, v. 46, p. 10772-10781, 2005.
- Tihic, A.; Kontogeorgis, G. M.; von Solms, N.; Michelsen, M. L.; Constantinou, L. A. Predictive Group-Contribution Simplified PC-SAFT Equation of State:

Application to Polymer Systems. Ind. Eng. Chem. Res., v. 47, p. 5092-5101, 2008.

- Tihic, A.; von Solms, N.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M.; Constantinou, L. Application of sPC-SAFT and Group Contribution sPCSAFT to Polymer Systems. Capabilities and Limitations. *Fluid Phase Equilibria*, v. 281, p. 70-77, 2009.
- Tork, T.; Sadowski, G.; Arlt, W.; Haan, A.; Krooshof, G. Modeling of High-Pressure Phase Equilibria Using the Sako-Wu-Prausnitz Equation of State II. Vapor-Liquid Equilibria and Liquid-Liquid Equilibria in Polyolefin Systems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 163, p. 79-98, 1999.
- Tumakaka, F.; Gross, J.; Sadowski, G. Thermodynamic Modeling of Complex Systems Using PC-SAFT. *Fluid Phase Equilibria*, v. 228, p. 89-98, 2005.
- Tumakaka, F.; Sadowski, G. Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Polar Systems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 217, p. 233-239, 2004.
- Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions with Application to Phase Equilibria. McGraw-Hill Book Company, 1982.
- von Solms, N.; Kouskoumvekaki, I. A.; Lindvig, T.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M. A Novel Approach to Liquid-Liquid Equilibrium in Polymer Systems with Application to Simplified PC-SAFT. *Fluid Phase Equilibria*, v. 222, p. 87-97, 2004.
- von Solms, N.; Kouskoumvekaki, I. A.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M. Capabilities, Limitations and Challenges of a Simplified PC-SAFT Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, v. 241, p. 344-353, 2006.
- Wohlfarth, C.; Rätzsch, M. T., Berechungen zum Hochdruckphasengleichgewicht in Mischungen aus Ethylen und Polyethylen I. Das Berechnungsverfahren. Acta Polymerica, v. 32, p. 733-739, 1981.
- Wong, D. S. H.; Sandler, S. I. A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equation of State. *AIChE J.*, v. 38, p. 671-680, 1992.

VII.A. Thermodynamic Consistency of Using Pressure-Dependent BIP

The most general form of the Gibbs-Duhem equation applied to any molar property M in a homogeneous phase is given by:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} \cdot dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} \cdot dP - \sum_{i} \overline{x}_{i} \cdot d\overline{M}_{i} = 0$$
(VII.9)

We are using different binary interaction parameters for each phase in equilibrium, so the Gibbs-Duhem equation should not be used, but rather a relationship between the properties in equilibrium phases. This can be expressed as:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \tag{VII.10}$$

It is unnecessary the study of the fugacity variation with regard to composition and temperature because there is agreement in the scientific community about this issue. Therefore, the unconventional variable used in this development of a BIP correlation is the pressure. An alternative to this assessment is the study of pressure variation in equilibrium relationship expressed by Equation (VII.11) (Van Ness and Abbott, 1982):

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\overline{v}_i}{R \cdot T}$$
(VII.11)

Taking into account Eqs. (VII.10) and (VII.11) the following identity must be satisfied:

$$\overline{v}_i^L(P,T,\{x_i\}) = \overline{v}_i^V(P,T,\{y_i\})$$
(VII.12)

Cp. VII. Parâmetros de Interação Binária Dependentes da Fase em Separadores Industriais de Polietileno de Baixa Densidade/ Phase-dependent Binary Interaction Parameters in Industrial Low-Density Polyethylene Separators

It is observed that this analysis was performed regardless of the equation of state used to describe the equilibrium.

Since Eq. (VII.12) must be satisfied regardless of the equation of state used to describe the equilibrium, and due to the complexity of PC-SAFT equation to express the partial molar volume of component i in the mixture, it was chosen a simpler model [Peng-Robinson EOS, Eq. (VII.13), with mixing rules given by Eqs. (VII.14), (VII.15) and (VII.16)] to demonstrate the consistency of using pressure-dependent BIP.

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{v^2 + 2 \cdot b \cdot v - b^2}$$
(VII.13)

$$a = \sum_{i} \sum_{j} x_{i} \cdot x_{j} \cdot a_{ij}$$
(VII.14)

$$a_{ij} = \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot \left(1 - k_{ij}\right) \tag{VII.15}$$

$$b = \sum_{i} x_i \cdot b_i \tag{VII.16}$$

It can be shown that for this equation of state with these mixing rules the following expression can be obtained for the partial molar volume of component *i*:

$$\overline{v}_{i} = \left\{ \frac{R \cdot T}{(v-b)} \cdot \left[1 + \frac{b_{i}}{(v-b)} \right] - \frac{2 \cdot \sum_{k} y_{k} \cdot \sqrt{a_{i} \cdot a_{j}} \cdot (1-K_{ij})}{(v^{2} + 2 \cdot b \cdot v - b^{2})} + \frac{a \cdot (v-b) \cdot 2 \cdot b_{i}}{(v^{2} + 2 \cdot b \cdot v - b^{2})^{2}} \right\}.$$
(VII.17)
$$\cdot \left[\frac{R \cdot T}{(v-b)^{2}} - \frac{2 \cdot a \cdot (v+b)}{(v^{2} + 2 \cdot b \cdot v - b^{2})} \right]^{-1}$$

As can be seen, by substituting Eq. (VII.17) into Eq. (VII.12), in order that this equation is satisfied, there is no numeric or conceptual obstacle that the interaction parameter is dependent on the pressure. It must also be noted that the compositions of the phases are different and therefore different functional relationships must be written for each phase at any time without infringing equality expressed by Eq. (VII.12).

Cp. VII. Parâmetros de Interação Binária Dependentes da Fase em Separadores Industriais de Polietileno de Baixa Densidade/ Phase-dependent Binary Interaction Parameters in Industrial Low-Density Polyethylene Separators

Parte 3. Efeito Joule-Thompson / Part 3. Joule-Thompson Effect

Capítulo VIII. Estudo do Efeito Joule-Thomson em Misturas Contendo Polímeros e Copolímeros

Resumo

O objetivo deste estudo é avaliar o efeito Joule-Thomson, que ocorre em uma válvula devido o processo de estrangulamento, para misturas contendo polímeros e copolímeros. Por razões econômicas e de segurança, é essencial conhecer a mudança de temperatura em processos industriais devido à queda de pressão em uma válvula. A modelagem desse fenômeno em misturas contendo polímeros e copolímeros, porém, continua sendo um desafio para engenheiros de processos, e a literatura raramente reporta estudos com esse objetivo. Este trabalho propõe um modeo que pode calcular a temperatura devido o estrangulamento usando o conceito de entalpia residual e a equação de estado PC-SAFT (teoria estatística de fluidos associativos com cadeia perturbada), ao invés de apenas determinar o coeficiente de Joule-Thomson. Sistemas contendo poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) e polietileno de baixa densidade (PEBD) foram escolhidos como estudo de caso devido a necessidade de controle da temperatura da descarga do reator e do processo de separação. O modelo PC-SAFT foi verificado utilizando dados de volume molar de componente puro e misturas disponíveis na literatura. O modelo foi de estrangulamento foi verificado com dados da literatura e industriais, e os baixos desvios entre o modelo e a temperatura experimental indicam a eficácia da abordagem proposta em descrever a temperatura de estrangulamento de ambos os sistemas que foram estudados. O erro entre a temperatura de estrangulamento calcula e a industrial foi de aproximadamente 2%.

Palavras-chave: Polímero; Processo de Estrangulamento; Efeito Joule-Thomson.

Chapter VIII. Study of the Joule-Thomson Effect in Mixtures Containing Polymers and Copolymers

Abstract

The objective of this study is to evaluate the Joule-Thomson effect, which occurs

at a valve due to the throttling process for mixtures containing polymers and copolymers. For economic and safety reasons, it is essential to know the temperature change in industrial processes due to the pressure drop in the valve. The modeling of this phenomenon in mixtures containing polymers and copolymers, however, remains a challenge for process engineers, and the literature rarely reports studies on the subject. This work proposes a model that can directly compute temperature due to the throttling process using the concept of residual enthalpy and the PC-SAFT (Statistical Associating Fluid Perturbed Chain Theory) equation of state, instead of solely computing the Joule-Thomson coefficient. Systems containing poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) and low-density polyethylene (LDPE) were chosen as case studies due to the need for temperature control at the reactor outlet and separation processes. The PC-SAFT model was validated using molar volume data available in the literature for pure component and mixtures. The throttling model prediction was validated using literature and industrial data, and low deviations between the model prediction and the experimental temperature indicate the effectiveness of the proposed approach when describing the temperature due to the throttling of both systems that are being studied. The error between the calculated throtting temperature and the industrial was approximately 2%.

Keywords: Polymer; Throttling Process; Joule-Thomson Effect.

VIII.1.Introduction

The copolymerization reaction between ethylene and vinyl acetate to produce poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) and the polymerization of ethylene to produce low-density polyethylene (LDPE) occur in high-pressure autoclave reactors, approximately 1200 bar. A valve downstream of the reactor reduces the stream pressure to 250 bar to allow the flash separation of the polymer from the unreacted material. Figure VIII.1 depicts the simplified process flowsheet representing LDPE or EVA production, the latter if vinyl acetate is used as the comonomer.



Figure VIII.1. Simplified process flowsheet for LDPE/EVA production (VA: vinyl acetate, ET: ethylene, AA: acetic acid).

In industrial practice, the temperature control at the reactor downstream valve is very important, primarily for two reasons. When producing EVA, the temperature increase at the valve causes polymer degradation, which yields acetic acid. This byproduct generates corrosion points in the equipment and, when recycled back to the reactor, might lead to an unstable polymerization reaction. When producing LDPE, there is no polymer degradation or acid formation; nonetheless, temperature and pressure control at the outlet valve ensure efficient separation between the polymer (as well as oligomers) and the monomer.

Temperature gauges are commonly used in industry. Installing such devices in high-pressure pipes, however, is not recommended because it requires a high ratio between the thickness and diameter of the pipe. Therefore, in industrial practice, the

temperature change is estimated from the Mollier diagram of pure ethylene due to its high concentration. However, this approach can seriously compromise the reliability of the operation. A mathematical model able to predict the valve downstream temperature more precisely would be very useful for safe and efficient plant operation but remains a challenge for the process engineers. This paper proposes the modeling of the Joule-Thomson effect to allow the computation of the downstream temperature instead of the Joule-Thomson coefficient, using the concept of residual enthalpy for systems containing polymers and copolymers.

The Joule-Thomson effect describes the isenthalpic temperature change of a fluid due to the pressure change during flow through a valve or a porous plug, considering negligible heat transfer between the fluid and the environment. As the downstream temperature due to the throttling process influences the operation and design of the downstream equipment, studying the Joule-Thomson effect is essential for economic, environmental and safety issues. The temperature change experienced by the fluid during expansion depends not only on the initial and final pressures but also on the nature of the fluid and on how the expansion is accomplished (i.e., whether it is abrupt or smooth) (Van Ness et al., 2007). Some articles employ cubic and multiparametric equations of state (EOS) to describe the Joule-Thomson effect for relatively simple systems from the perspective of intermolecular forces, such as argon, methane, carbon dioxide, ethane and propane (Roebuck et al., 1942; Darwish and Al-Muhtaseb, 1996; Wisniak, 1996; Chacín et al., 1999; Oldenburg, 2006; Behzad et al., 2007). Alternatively, some authors use equations of state based on perturbation theory to model the Joule-Thomson effect (Marcano et al., 2008; Tafazzol and Nasrifar, 2011). These studies, however, are limited to the description of the inversion curves and the Joule-Thomson coefficient, and therefore they merely assess whether the fluid is heated or cooled after the throttling process, without asserting the downstream temperature. Furthermore, the studies reported in the literature do not consider polymers or copolymers. The current approach, then, contributes to the literature with a methodology to compute the downstream temperature due to the throttling process, using the concept of residual enthalpy, for polymerization and copolymerization systems. The calculation of this temperature allows a more detailed analysis of the system and, for example, the optimization of processes that require the separation of products.

To calculate the residual enthalpy, an equation of state suitable for polymeric systems is necessary. The PC-SAFT (Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory) equation of state has been successfully applied for the thermodynamic description of systems containing polymers and copolymers at high temperature and pressure. Several papers address the PC-SAFT equation for polymeric systems, usually presenting cloud points and other equilibrium calculations (Gross and Sadowski, 2001; Tumakaka *et al.*, 2002; Gross *et al.*, 2003; Arce *et al.*, 2005; Tumakaka *et al.*, 2005; Costa *et al.*, 2010; Arce and Aznar, 2010; Castro *et al.*, 2011; Sadowski, 2011; Guerrieri *et al.*, 2012). Therefore, the PC-SAFT equation of state is chosen to describe the EVA and LDPE systems.

This paper is organized as follows. Section VIII.2 presents the mathematical model to calculate the downstream temperature due the throttling process, based on the residual enthalpy. The next section presents some comments on the use of the PC-SAFT equation of state for copolymers. Section VIII.4 discusses the validation of the model, and it is followed by results and discussions regarding the validation and calculation of the downstream temperature of LDPE/ethylene and EVA/ethylene/VA systems. We close the paper with some conclusions.

VIII.2. Computing the Outlet Temperature of the Throttling Process

The usual practice in the literature for evaluating a throttling process is to calculate the Joule-Thomson coefficient (μ_{TJ}), according to

$$\mu_{TJ} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h \tag{VIII.1}$$

where T is temperature, P is pressure and h is enthalpy. A positive coefficient means that the fluid is being cooled due to the throttling process. A negative coefficient means that the fluid is being heated due to the throttling process. For some applications, however, only concluding whether the fluid is cooled or heated might not be sufficient

for safe and efficient plant operation. This paper, thus, presents a mathematical model for computing the valve downstream temperature based on the concept of residual enthalpy.

The enthalpy change between the valve operating conditions upstream (Real₁) and downstream (Real₂) can be calculated with the help of the flowchart in Figure VIII.2. The hypothetical path Real₁ \rightarrow Ideal₁ corresponds to the residual enthalpy at state 1 (T₁ and P₁), expressed by $h_1^{id} - h_1^{real}$. The hypothetical path Ideal₁ \rightarrow Ideal₂ represents the change in ideal enthalpy between two different states, expressed by $h_2^{id} - h_1^{id}$. Accordingly, Ideal₂ \rightarrow Real₂ corresponds to the opposite definition of the residual enthalpy at state 2, expressed by $h_2^{real} - h_2^{id}$.



Figure VIII.2. Steps to calculate the enthalpy change between two states.

Therefore, the change of enthalpy between the entrance and the exit of the valve is given by:

$$\Delta h = \left(h_1^{id} - h_1^{real}\right) + \left(h_2^{id} - h_{1,}^{id}\right) + \left(h_2^{real} - h_2^{id}\right)$$
(VIII.2)

Because the expansion is isenthalpic, it follows that:

$$\Delta h = h'_{T_1,P_1} + C_P^{ideal} (T_2 - T_1) - \Delta h'_{T_2,P_2} = 0$$
(VIII.3)

where the terms $\Delta h'_{T_1,P_1} \Delta h'_{T_2,P_1}$ and $\Delta h'_{T_2,P_2} \Delta h'_{T_2,P_2}$ correspond to the residual enthalpy before and after the restriction, respectively, and the term $Cp^{id}(T_2 - T_1)$ is the enthalpy change due to the temperature difference considering the ideal gas state. Eq. (VIII.3) can be written as $f(T_1, P_1, T_2, P_2, \overline{p}) = 0$, where T is temperature, P is pressure, indices 1 and 2 correspond to the entry and exit conditions, respectively, and \overline{p} is a vector of parameters. Thus, the problem turns out to be a nonlinear equation that allows computation of the downstream temperature T_2 for a known state before the throttling and for a given downstream pressure.

The residual enthalpies are calculated from the PC-SAFT equation of state, detailed in the next section. The ideal specific heat of the gas mixture $(Cp_m^{id}, J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$ is determined by the weighted sum of pure components' ideal specific heat, which is given by a polynomial function of temperature (T, K), according to:

$$Cp_m^{id}(T) = \sum_i x_i Cp_i^{id}$$
(VIII.4)

$$Cp^{id}(T) = A + BT + CT^{2} + DT^{3}$$
(VIII.5)

where A, B, C and D are the parameters of each component, which are estimated using experimental data from literature. Their values are shown in Table VIII.1.

Table VIII.1. Ideal specific heat parameters for pure components

Component	Α	В	С	D	
Ethylene ¹	1.424	0.014394	-4.39E-06	2.08E-09	
VA ²	34.67	0.212	-	-	
LDPE ³	127.1	0.097	-	-	
EVA	17.917	0.0432	-	-	
¹ Perry and Green (1999); ² Kudchadker <i>et al.</i> (1975); ³ Mark (2007).					

As the numerical solution of Eq. (VIII.3) might strongly depend on the initial guess, the following expression is suggested for the initial estimate of T_2 :

$$T_2 = T_1 - \frac{\Delta h_{T_1, P_1}}{C p_m^{id}}$$
(VIII.6)

The model was implemented in the FORTRAN 90 language, and the root is determined by the DZBREN function, which is based on the bisection method and is available in the IMSL Fortran Library 90.

VIII.3.PC-SAFT Equation of State for Copolymers

In recent decades, models based on statistical thermodynamics have demonstrated good performance when describing polymeric systems at high pressures. The SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) equation of state, developed by Chapman *et al.* (1988) e Huang e Radosz, (1990, 1991), is based on perturbation theory. The reference fluid consists of spherical molecules, and the disturbance explicitly takes into account the chain formation, dispersion interactions and association due to hydrogen bonds or other forces. Gross and Sadowski (2001) proposed a modification to the SAFT equation, known as the PC-SAFT (Perturbed-Chain SAFT) equation of state. It considers the hard-chain fluid as the reference fluid, and the disturbance considers the interactions of dispersion and association. For non-associating systems, such as the LDPE and EVA systems, the residual Helmholtz molar free energy (\tilde{a}^{res}), which describes the PC-SAFT equation, is given by the hard chain reference contribution (\tilde{a}^{hc}) and the dispersion (\tilde{a}^{disp}) contribution:

$$\widetilde{a}^{res} = \frac{A^{res}}{N \cdot k \cdot T} = \widetilde{a}^{hc} + \widetilde{a}^{disp}$$
(VIII.7)

where N is the total number of molecules, A^{res} is the residual Helmholtz free energy, k is the Boltzmann constant, and T is temperature.

As the PC-SAFT equation is expressed in terms of the residual Helmholtz molar free energy (\tilde{a}^{res}), the residual molar enthalpy h^{res} is obtained according to:

$$\frac{h^{res}}{RT} = -T \left(\frac{\partial \widetilde{a}^{res}}{\partial T}\right)_{P,x_i} + Z - 1$$
(VIII.8)

where R is the ideal gas constant and Z is the compressibility factor. The equation that determines the compressibility factor Z might be obtained from Eq. (VIII.6):

$$Z = 1 + \eta \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial \eta}\right)$$
(VIII.9)

$$Z = 1 + Z^{hc} + Z^{disp}$$
(VIII.10)

where η η is the reduced segment density, Z^{hc} is the hard-chain contribution and Z^{disp} is the dispersive contribution. For more details on how to obtain h^{res} h^{res} from the PC-SAFT equation, the reader may refer to Gross and Sadowski (2001), because the focus of this section is to present some specific concepts for using the PC-SAFT equation for copolymers.

The hard-chain reference fluid consists of spherical segments that do not have any type of attractive interactions. This hard-chain is defined by two parameters: the number of segments m and the diameter of the segments \Box . The influence of the nonspherical shape of the molecules on the attractive dispersion interactions is considered explicitly in the dispersive contribution of the Helmholtz molar free energy \tilde{a}^{disp} . In addition to the parameters already mentioned, it is necessary to know the segment

energy parameter $\varepsilon/k\varepsilon/k$ that describes the segment-segment interactions. All three parameters are determined simultaneously by adjusting the data on the liquid density and vapor pressure of a pure component. For mixtures, the conventional mixing rules apply:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \tag{VIII.11}$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} \left(1 - k_{ij} \right) \tag{VIII.12}$$

where k_{ij} is an adjustable binary parameter used for correcting the dispersion energy in the mixture, which is usually determined from the phase equilibrium data of binary systems.

The copolymer's properties are influenced by the nature of the different monomers, as well as the composition of each monomer in the copolymer structure. Gross *et al.* (2003) extended the PC-SAFT equation for heterosegmented molecules, without requiring a well-defined sequence of the repeating units in the copolymer structure, as depicted in Figure VIII.3. The basic molecular model consists of segments of type α and segments of type β , which represents a homopolymer chain formed from each comonomer, either α or β . A non-associating copolymer requires the parameters of all its segments. For segment type $\alpha \alpha$, for example, the diameter of the segment ($\sigma_{i\alpha}$), the number of segments ($m_{i\alpha}$) and the energy parameter of the segment ($\varepsilon_{i\alpha}/k$), where the index *i* represents the chain, are required.



Figure VIII.3. Molecular model of a copolymer composed of segment types α and β .

Yuri Guerrieri, Tese D.Sc., PEI/UFBA - 2017

To apply the PC-SAFT equation, it is sufficient to define all pairs of the segment-segment bond using two parameters: the fraction of segments α or β in chain $i, z_{i\theta}, \theta \in {\alpha, \beta}$, and the bonding fraction between segments of type α and type β , $B_{i\theta,i\theta}, \theta \in {\alpha, \beta}$. The fraction of segments of type α or β in chain i is given by

$$z_{i\theta} = \frac{m_{i\theta}}{m_i}, \quad \theta \in \{\alpha, \beta\}$$
(VIII.13)

where m_i represents the total number of segments constituting chain i_i , and $m_{i\theta}$ is the number of segments of type $\theta \in \{\alpha, \beta\} \theta \in \{\alpha, \beta\}$ in chain *i* that is obtained by:

$$m_{i\theta} = w_{i\theta} \cdot MW_{cp} \cdot \left(\frac{m}{MW}\right)_{i\theta}$$
(VIII.14)

where $w_{i\theta}$ is the mass fraction of the monomer type $\theta \in \{\alpha, \beta\}$ in chain *i*, MW_{cp} is the average molecular weight of the copolymer, and $(m/MW)_{i\theta}$ is the pure component parameter that corresponds to the total number of segments $\theta \in \{\alpha, \beta\}$ per mass of comonomer θ in chain *i*.

The bonding fraction $B_{i\alpha,i\beta}$ $B_{i\alpha,i\beta}$ indicates whether the polymer is random or alternating, and its value is determined by comparison between the segment fractions $z_{i\alpha}$ and $z_{i\beta}$, with the help of the total number of segments, m_i . The reader should refer to Gross *et al.* (2003) if interested in the values of the bonding fraction.

As copolymers consist of different types of segments, a mixing rule is needed even for pure copolymers. Gross *et al.* (2003) suggest the following rules:

$$\sigma_{i\alpha\beta} = \frac{\sigma_{i\alpha} + \sigma_{j\beta}}{2}$$
(VIII.15)

$$\varepsilon_{i\alpha j\beta} = \sqrt{\varepsilon_{i\alpha} \cdot \varepsilon_{j\beta}} \left(1 - k_{i\alpha j\beta} \right) \tag{VIII.16}$$

The parameters of pure components, monomers, homopolymers and the values of $k_{i\alpha\beta\beta}$ were obtained from the literature and are given in Tables VIII.2 and VIII.3.

Name	Symbol	m/MW (10 ⁻³ kg/mole) ⁻¹	σ (Å)	ε/k (K)
Ethylene ¹	$=C_2$	1.5930	3.43	178.77
Vinyl acetate ²	VA	2.76146	3.3972	204.65
Low-density polyethylene ³	LDPE	0.0339	3.47507	267.179
Poly(vinyl acetate) ⁴	PVA	0.0299	3.51	310.14

Table VIII.2. PC-SAFT parameters of pure components

¹Gross and Sadowski (2001); ²Tumakaka et al. (2002); ³Segura et al. (1997); ⁴Arce and Aznar (2010).

Segment $i\alpha$ - $j\beta$	$k_{ilpha jeta}$
Ethylene - LDPE	0.0314
Ethylene - PVA	0.0205
Ethylene - VA	0.0243
VA - LDPE	0.0125
VA - PVA	0.0186
LDPE - PVA	0.0285

Table VIII.3. Parameters $k_{i\alpha\beta}$ (Arce and Aznar, 2010)

VIII.4. Model Validation

Despite the wide literature on the PC-SAFT equation for the thermodynamic modeling of polymeric systems, the majority of literature focuses on the description of phase equilibria. To the author's knowledge, data on the residual enthalpy and the temperature of the throttling process for LDPE/ethylene and EVA/ethylene/VA or other polymeric systems are not available. To evaluate the adjustment of the PC-SAFT

equation to describe these systems, therefore, the validation was conducted based on specific volume data of pure components and mixtures, as summarized in Table VIII.4. Because the compressibility factor, as well as the residual enthalpy, depends on the specific volume, the PC-SAFT equation can be validated using the molar volume. The PC-SAFT equation was validated using data on the specific volume and downstream temperature due to the throttling process for pure components and mixtures, according to the references listed in Table VIII.4-Table VIII.6 show the conditions where experimental data were measured, *i.e.*, the conditions used for validating the models that compute the specific volume and the downstream temperature, respectively.

Property	System	Reference		
	Ethylene (pure)	Bookis <i>et al.</i> (2002)		
	VA (pure)	Wisniak et al. (2008)		
Specific volume	Ethylene/VA	Monsanto Chemical Co (1960) <i>apud</i> Prasad and Woollat (1998)		
-	LPDE	Bookis <i>et al.</i> (2002)		
	LPDE/ethylene	Aspen Plus Thech (2015)		
	EVA	Folie and Radosz (1996)		
Downstream	Ethylene	de Groot and Geldermans (1947)		
temperature due to	LPDE/ethylene	Aspen Plus Thech (2015)		
process	EVA/ethylene/VA	Industrial data: Braskem S/A		

Table VIII.4. Data sources for model validation

De Groot *et al.* (1947) published experimental data on the Joule-Thomson coefficient as a function of temperature and pressure for ethylene, as referred in Table VIII.4. The outlet temperature (T_2) of the throttling process for a given pressure drop and inlet condition (T_1, P_1) then, was obtained by interpolation. To check the implementation of the proposed algorithm for polymeric systems, an isentalpic valve for the system LDPE/ethylene was modeled using Aspen Plus (Aspen Tech, 2015). For given inlet conditions (T_1, P_1) and pressure drop, the downstream temperature could be computed. This commercial software, however, requires the molecular weight

distribution when simulating copolymers, such as the system EVA/ethylene/VA. Unfortunately for the purposes of this paper, this information is not readily available, which hinders the use of the software for the calculation of copolymeric systems. On the other hand, the approach proposed here requires only the average molecular weight to calculate this temperature. To validate the model for the system EVA/ethylene/VA, data of two commercial grades, EVA-1 and EVA-2, were measured at industry: temperatures and pressures downstream and upstream the valve as well as as well as the average molecular weight. For reasons of confidentiality, their molecular weights and compositions are not shown, but it is important to mention that the molecular weight of EVA-1 is 39% higher than the molecular weight of EVA-2. For the simulation, two additional compositions of the mixture EVA/ethylene/VA (x_1 and x_2) were considered in an attempt to reproduce other industrial grades.

System Pressure (atm)		Temperature (K)	Composition
Ethylene	1 to 3000 10, 100, 200 and 300	290 to 690 267 to 467	Pure
VA	VA 1		Pure
Ethylene/VA	190 to 3061	289 to 422	50 and 90 wt% VA
LDPE	0.987 to 1974	408 to 471	Pure
LDPE/ethylene	250 to 1500	453 to 528	10 and 30 wt% LDPE MW: 335000 g/mol (LDPE-1)
			295200 g/mol (LDPE-2)
EVA	500 to 1500	385 and 405	Pure 18, 28 and 40% ^[1]

Table VIII.5. Temperature and pressure conditions used to validate the specific volume

^[1] Embedded VA content.

System	P ₁ (atm)	T ₁ (K)	P ₂ (atm)	Composition
Ethylene	50 to 2000	348 to 398	1 to 1500	Pure
LDPE/ethylene	1000 to 2000	463 and 483	260	10% and 30% wt of LDPE
	1000 to	385 15 and		EVA-1; EVA-2 (MW ₁ ; MW ₂)
EVA/ethylene/VA	2000	405.15	260	$x_1 = [0.18; 0.60; 0.22]^{[1]}$
				$x_2 = [0.30; 0.55; 0.15]^{[1]}$

 Table VIII.6. Temperature and pressure conditions used to validate the downstream temperature due to the throttling process

^[1] Composition of EVA/ethylene/VA mixture.

According to Eq. (VIII.12), the binary interaction parameter k_{ij} for mixtures needs to be estimated. For the ethylene/VA system, this parameter was adjusted from specific volume data (Table VIII.5), yielding $k_{ij} = 0.008$. Gross and Sadowski (2001) use liquid-liquid equilibrium data of the LDPE/ethylene mixture to compute $k_{ij} = 0.039$ within a temperature and pressure range that includes the conditions considered in Table VIII.5.

VIII.5. Results and Discussion

This section first presents the validation of the PC-SAFT equation for the investigated systems, LDPE/ethylene and EVA/ethylene/VA, followed by the validation of the model that computes the downstream temperature of the throttling process. Finally, the Joule-Thomson effect is discussed based on the calculated isenthalpic curves.

VIII.5.1. Validation of the PC-SAFT Equation of State

Figure VIII.4 shows the prediction of the specific volume compared with the experimental data, where the dashed line indicates the average deviations (if greater than 2%) for better visualization. For the whole range of temperature and pressure investigated (Figure VIII.4), the average deviation between the calculated and

experimental specific volume was 1.11% for ethylene, 1.41% for vinyl acetate and 2.25% for the ethylene/VA mixture, and the maximum deviations were 5.08%, 2.12%, 4.74%, respectively. Although the data of VA do not seem to be randomly distributed (Figure VIII.4b), it is not possible to conclude that there is a correlation between the error and the volume because only few experimental data were available. The maximum deviation of 2.12% for the VA specific volume is small, however, indicates the good agreement of the model within the temperature and pressure range investigated (Table VIII.6).



Figure VIII.4. Comparison of PC-SAFT prediction and experimental data of specific volumes: a) ethylene, b) VA, c) ethylene/VA.

The specific volume of the LDPE was validated using the experimental data of Bookis *et al.* (2002), and the results are shown in Figure VIII.5a. For the whole range of

temperature and pressure, the deviations between the calculated and experimental specific volumes for LDPE were very low, with an average value of 0.13%, indicating the good adjustment of the PC-SAFT equation for the LDPE. As indicated in Table VIII.4, the predicted specific volume of the mixture LDPE/ethylene was compared with simulated results obtained from Aspen Plus® due to the lack of experimental data in the literature for this system. Accordingly, the thermodynamic package used in the commercial simulator was the PC-SAFT and $k_{ij} = 0.039 k_{ij} = 0.039$, and the results for the mixture with 10% LDPE-1 by weight (Table VIII.5) are illustrated in Figure VIII.5b together with the predicted values using the proposed algorithm. The dashed lines represent the average deviation limit, which was 11.2%. There is a systematic deviation as the volume decreases, which might be associated with the different numerical solution methods used by the software and by the Fortran algorithm used in our implementation.



Figure VIII.5. Comparison of PC-SAFT prediction and experimental data of specific volume: a) LDPE, b) LDPE/ethylene with 10% of LDPE-1.

Folie and Radosz (1996) have evaluated the prediction of the SAFT equation for the specific volume of EVA but only present the simulated data and the average deviations, not the experimental data. Therefore, the validation in this study was conducted using the specific volume data predicted by the SAFT equation. The authors use three EVA grades: EVA-18, EVA-28 and EVA-40, with embedded vinyl acetate contents of 18%, 28% and 40%, respectively. Each grade had the same molecular

weight. Figure VIII.6 shows the specific volume behavior for EVA-18 as a function of pressure at the temperatures 385.15 K and 405.15 K. EVA-28 and EVA-40 showed similar behavior and therefore are not shown for the sake of simplicity. The average deviations, considering both temperatures, were 9.60%, 9.00% and 8.02% for EVA-18, EVA-28 and EVA-40, respectively; therefore, as the vinyl acetate content in the copolymer increased, the deviation decreased systematically. The specific volume values calculated here are consistently lower than the values computed by SAFT (Folie and Radosz, 1996), which should be associated with the different equations of state used.



Figure VIII.6. Specific volume of EVA-18 predicted by PC-SAFT and by SAFT (Folie and Radosz, 1996) *versus* pressure: a) 385.15 K, b) 405.15 K.

The PC-SAFT equation presented small average deviations when predicting the specific volumes of the systems ethylene, vinyl acetate, ethylene/VA, LDPE, LDPE/ethylene and EVA. Therefore, this equation of state is valid for the investigated systems and could be used to calculate the residual enthalpy and the downstream temperature due to the throttling process for these systems.

VIII.5.2. Validation of the Model for Calculating the Downstream Temperature

Figure VIII.7 compares the prediction of the downstream temperature of the throttling process for pure ethylene with the experimental data published by de Groot *et*

al. (1947), where the dashed lines represent the average deviation limit, which is 3.39%. The small deviations, especially at high temperatures, indicate that the methodology used to calculate the downstream temperature is quite satisfactory when describing the ethylene system.



Figure VIII.7. Comparison of model prediction and experimental data - temperature for ethylene.

Figure VIII.8 illustrates the prediction of the downstream temperature due to the throttling process for the mixture of LDPE/ethylene, under the conditions shown in Table VIII.6 at two different upstream temperatures, 463.15K (T_A) and 493.15K (T_B). The average deviations for LDPE-1 are 1.58% and 2.31% for 10%wt and 30%wt respectively and, for LDPE-2, 1.47% and 0.80% for 10%wt and 30%wt, respectively. They are represented by dashed lines in Figure VIII.8. The systematic deviations observed for the downstream temperature, such as the molar volume of the system (Figure VIII.5), might be associated with the different numerical solution methods used by Aspen Plus and by the algorithm developed here. Due to the small deviations, the model of the temperature for the mixture of LDPE/ethylene satisfactorily represents the system.

Cp. VIII. Estudo do Efeito Joule-Thomson em Misturas Contendo Polímeros e Copolímeros / Study of the Joule-Thomson Effect in Mixtures Containing Polymers and Copolymers



Figure VIII.8. Comparison of temperatures predicted by the model and by Aspen Plus for LDPE/ethylene system: a) 10 wt% LDPE-1, b) 30 wt% LDPE-1, c) 10 wt% LDPE-2, d) 30wt% LDPE-2. Upstream temperatures T_A and T_B are 463.15 K and 493.15 K, respectively.

To validate the downstream temperature due to the throttling process for the system EVA/ethylene/VA, the prediction is compared with two industrial polymer grades, EVA-1 and EVA-2 (Table VIII.4). The small average deviations, 2.22% for EVA-1 and 2.02% for EVA-2, indicate the model quality of fit. Therefore, it can satisfactorily represent the industrial practice.

VIII.5.3. Analysis of Isenthalpic Curves

To evaluate the effect of the molecular weight, the polymer composition, and the

upstream pressure on the downstream temperature of the throttling process, isenthalpic curves were computed by the developed model for the LDPE/ethylene and EVA/ethylene/VA systems, with compositions described in Table VIII.6.

Figure VIII.9 illustrates the isenthalpic curves for both polymeric systems. Because the industrial practice is to estimate the downstream temperature due the throttling process from the Mollier diagram of ethylene, it also shows the isenthalpic curve computed by PC-SAFT for pure ethylene for comparison. The isenthalpic curves correlate the downstream temperature to the upstream pressure for a given downstream pressure and upstream temperature. The downstream pressure is kept constant according to the requirements of the downstream separation process. It is interesting to note that the polymeric systems do not show the inversion point, as is usual for simple substances, such as CO₂. An increase in the upstream pressure is accompanied by an increase in temperature, as observed in industrial practice. The higher the molecular weight or the concentration of LDPE or EVA, the higher the downstream temperature is because both increase the viscosity of the fluid, which consequently leads to a pressure drop and to an increase of the system entropy. The deviation between the ethylene curve and the polymeric curve reaches up to 10% and 15% for the systems containing LDPE and EVA, respectively. This deviation demonstrates the rough estimation used in industrial practice to predict the valve downstream temperature. The proposed approach, therefore, presents a promising alternative for monitoring the process temperature for different operating conditions, for overcoming some bottlenecks in industrial practice, and for addressing the lack of information in the literature concerning the computation of the temperature of the throttling process, especially for complex polymeric systems.

Cp. VIII. Estudo do Efeito Joule-Thomson em Misturas Contendo Polímeros e Copolímeros / Study of the Joule-Thomson Effect in Mixtures Containing Polymers and Copolymers



Figure VIII.9. Isenthalpic curves for constant downstream pressure and upstream temperature: a) LDPE-1 (MW=335000 g/mol) and LDPE-2 (MW=295200 g/mol); b) EVA-1 and EVA-2.

VIII.6.Conclusions

This work presents a new approach for modeling the Joule-Thomson effect when computing the downstream temperature of a valve in mixtures containing homopolymers and copolymers. The PC-SAFT equation of state and the concept of residual enthalpy are used to determine the downstream temperature of a throttling process. The traditional approach in the literature is to compute the Joule-Thomson coefficient or the inversion curve, which solely indicates whether the fluid is heated or cooled after the throttling process. The proposed approach, therefore, overcomes some bottlenecks in the literature and is very useful for industrial practice.

The PC-SAFT equation was validated for the case studies of LDPE/ethylene and EVA/ethylene/VA systems based on literature and industrial data. The deviations between the computed and industrial temperatures are approximately 2%, indicating that the approach can satisfactorily represent the systems. The isenthalpic curves for the polymeric systems do not present an inversion point, which differentiates them from systems composed solely of simple molecules. The results show that not only do the pressure and temperature conditions influence the downstream temperature of the throttling process, but that polymer composition and molecular weight are also influential factors.
Cp. VIII. Estudo do Efeito Joule-Thomson em Misturas Contendo Polímeros e Copolímeros / Study of the Joule-Thomson Effect in Mixtures Containing Polymers and Copolymers

The isenthalpic curves might be used to assess or monitor the valve downstream temperature for a given operating condition for the reactor and separation processes, and thus contribute to safer operation. The proposed model is useful as a virtual analyzer for controlling strategies and optimization studies comprehending the reaction and separation operations. The calculation of the downstream temperature is also much more useful for decision-making in the industry rather than simply the knowledge of whether the fluid heats or cools after the valve. Therefore, the proposed model for evaluating the downstream temperature due to the throttling process for systems containing homopolymers and copolymers is an important contribution of this work.

VIII.7. Conclusões

Este trabalho apresenta uma nova abordagem para a modelagem do efeito Joule-Thomson ao calcular a temperatura a jusante de uma válvula em misturas contendo homopolímeros e copolímeros. A equação de estado PC-SAFT e o conceito de entalpia residual são usados para determinar a temperatura à jusante de um processo de estrangulamento. A abordagem tradicional na literatura é calcular o coeficiente de Joule-Thomson ou a curva de inversão, que apenas indica se o fluido é aquecido ou resfriado após o processo de estrangulamento. A abordagem proposta, portanto, supera alguns gargalos na literatura e é muito útil para a prática industrial.

A equação PC-SAFT foi validada para os estudos de caso de sistemas PEBD/etileno e EVA/etileno/VA com base na literatura e dados industriais. Os desvios entre as temperaturas calculada e industrial são de aproximadamente 2%, indicando que a abordagem pode satisfatoriamente representar os sistemas. As curvas isentálpicas para os sistemas poliméricos não apresentam um ponto de inversão, o que os diferencia dos sistemas compostos apenas de moléculas simples. Os resultados mostram que não só as condições de pressão e temperatura influenciam a temperatura a jusante do processo de estrangulamento, mas que a composição polimérica e o peso molecular são também factores influentes.

As curvas isentálpicas podem ser utilizadas para avaliar ou monitorizar a temperatura a jusante da válvula para uma dada condição de funcionamento para o reator e para os processos de separação, contribuindo assim para uma operação mais

Cp. VIII. Estudo do Efeito Joule-Thomson em Misturas Contendo Polímeros e Copolímeros / Study of the Joule-Thomson Effect in Mixtures Containing Polymers and Copolymers

segura. O modelo proposto é útil como um analisador virtual para o controle de estratégias e estudos de otimização que compreendem as operações de reação e separação. O cálculo da temperatura a jusante é também muito mais útil para a tomada de decisão na indústria do que simplesmente o conhecimento de se o fluido aquece ou esfria após a válvula. Portanto, o modelo proposto para avaliar a temperatura à jusante devido ao processo de estrangulamento para sistemas contendo homopolímeros e copolímeros é uma contribuição importante deste trabalho.

VIII.8. References

- Arce, P. F.; Aznar, M. Thermodynamic modeling of liquid-fluid phase equilibrium in supercritical ethylene + copolymer + co-solvent systems using the PC-SAFT equation of state. *Journal of Supercritical Fluids.*, v. 52, p. 18-29, 2010.
- Arce, P.F.; Mattedi, S.; Aznar, M. Vapor-liquid equilibrium of copolymer + solvent mixtures: Thermodynamic modeling by two theoretical equations of state. *Fluid Phase Equilibria.*, v. 246, p. 52-63, 2005.
- Aspen Plus Thech software corporation. Aspen Plus for Chemical and Polymer. Available at: http://www.aspentech.com/products/aspen-plus/. Access on: September 24rd, 2015.
- Behzad, H.; Hussaindokht, M. R.; Bozorgmehr, M. R.; Matin, N. S. Joule–Thomson inversion curve prediction by using equation of state. *Chinese Chemical Letters*, v. 18, p. 1154-1158, 2007.
- Bookis, C. P.; Sundaram R.; Franjione, J. Physical Properties, Reactor Modeling, and Polymerization Kinetics in the Low-Density Polyethylene Tubular Reactor Process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 1017-1030, 2002.
- Castro, M. F.; Catano, B. A.M.; Colina, C.M. Phase Behavior of Polymer Solutions from Macroscopic Properties: Application to the Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 50, p. 1046-1055, 2011.
- Chacín, A.; Vázquez, J. M.; Muller, E. A. Molecular simulatio of the Joule-Thomson Inversion curve of carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria.*, v. 165, p. 147-155, 1999.
- Chapman, W. G.; Jackson, G.; Gubbins, K. E. Phase Equilibria of Associating Fluids: Chain Molecules with Multiple Bonding Sites. *Molec. Phys.*, v. 65, p. 1057-1079, 1988.
- Costa, G. M. N.; Kislansky, S.; Guerrieri, Y; Pessoa, F. L. P.; Melo, S.A.B.V.; Embirucu, M. Calculation of Pressure-Temperature Diagrams and Distance for

Yuri Guerrieri, Tese D.Sc., PEI/UFBA - 2017

Cp. VIII. Estudo do Efeito Joule-Thomson em Misturas Contendo Polímeros e Copolímeros / Study of the Joule-Thomson Effect in Mixtures Containing Polymers and Copolymers

Phase Transition in Polyethylene Solutions. Ind. Eng. Chem. Res., v. 49, p. 12242-12253, 2010.

- Darwish, N. A.; Al-Muhtaseb, S. A. A comparison between four cubic equations of state in predicting the inversion curve and spinodal curve loci of methane. *Thermochimica Acta*, v. 287, p. 43-52, 1996.
- de Groot, R.; Geldermans, M. The Joule-Thomson effect in ethylene. *Physica XIII.*, v. 13, p. 538-542, 1947.
- Folie, B.; Radosz, M., Phase equilibria of poly(ethylene-co-vinyl acetate) copolymers in subcritical and supercritical ethylene and ethylene-vinyl acetate mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, v. 120, p. 11-37, 1996.
- Gross, J.; Sadowski, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbed Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 1244-1260, 2001.
- Gross, J.; Spuhl, O.; Tumakaka, F.; Sadowski, G. Modeling Copolymer Systems Using the Perturbed-Chain SAFT Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.*,, v. 42, p. 1266-1274, 2003.
- Guerrieri, Y.; Pontes, K. V.; Costa, G. M. N.; Embiruçu, M. A Survey of Equations of State for Polymers. InTech. Available at: http://www.intechopen.com/books/polymerization/a-survey-of-equations-ofstate-for-polymers, 2012.
- Huang, H. S.; Radosz, M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules: Extension to Fluid Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 30, p. 1994-2005, 1991.
- Huang, S. H.; Radosz, M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, p. 2284, 1990.Kudchadker, S.A.; Goyal, H. B.; Kudchadker, A. P. Thermodynamic Properties of Oxygen Compounds I. Vinyl Acetate. *Thermoehimiea Acta*, v. 11, p. 361-365, 1975.
- Marcano, C. F.; Fuentes, O. C. G.; Colina, C. M. Joule-Thomson Inversion Curves and Third Virial Coefficients for Pure Fluids from Molecular-Based Models. *Industrial & Engineering Chemistry and Research*, v. 47, p. 8894-8905, 2008.

Yuri Guerrieri, Tese D.Sc., PEI/UFBA - 2017

- Mark, J. E. *Physical Properties of Polymers Handbook*; Springer-Verlag: New York, 2007.
- Monsanto Chemical Co. Thermodynamic Properties of Ethylene-Vinyl Acetate Mixtures. *Technical Report, RD-61 Fin. No. 1407*, 1960.
- Oldenburg, C. M. Joule-Thomson Cooling Due to CO2 Injection into Natural Gas Reservoirs. *Energy Conversion and Management.*, v. 48, p. 1808-1815, 2006.
- Perry, R. H.; Green, D. W. (Ed.) Perry's Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill: New York, 1999.
- Prasad, B. G. S.; Woollat, D. Thermodynamic Properties Prediction of Vinyl Acetate Systems at High Pressures. *AIChE Journal*, v. 44, p. 733-739, 1998.
- Roebuck, J. R.; Murrell, T. A.; Miller, E. E. The Joule-Thomson Effect in Carbon Dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, , v. 64, p. 400-411, 1942.
- Sadowski, G. Modeling of Polymer Phase Equilibria Using Equations of State. In: Polymer Thermodynamics. Book Series: Advances In Polymer Science., v. 238, p. 389-418, 2011.
- Segura, C. J.; Chapman, W. G.; Shukla, K. P. Associating Fluids with Four Bonding Sites Against a Hard Wall: Density Functional Theory Molecular Physics. *Mol. Phys.*, 90 (5), p. 759-771, 1997.
- Tafazzol, A.H.; Nasrifar, K. Thermophysical Properties of Associating Fluids in Natural Gas Industry Using PC-SAFT Equation of State. *Chemical Engineering Communications.*, v. 198, p. 1244-1262, 2011.
- Tumakaka, F.; Gross, J.; Sadowski, G. Thermodynamic modeling of complex systems using PC-SAFT. *Fluid Phase Equilibria*,, v. 228-229, p. 89-98, 2005.
- Tumakaka, F; Gross, J.; Sadowski, G. Modeling of polymer phase equilibria using Perturbed-Chain SAFT. *Fluid Phase Equilibria*, v. 194-197, p. 541-551, 2002.
- Van Ness, H. C.; Smith, J. M.; Aboutt, M. Introduction to Thermodynamics of Chemical Engineering. McGraw-Hill: New York, 2007.
- Wisniak, J. A. Possibility of Synergism in the Joule-Thomson Effect. Ind. Eng. Chem. Res., v. 35, p. 844-850, 1996.

Yuri Guerrieri, Tese D.Sc., PEI/UFBA - 2017

Wisniak, J.; Cortez, G.; Peralta, R. D. Infante, R., Elizalde, L. E. Amaro, T. A., García, O. Soto, H. Density, excess volume, and excess coefficient of thermal expansion of the binary systems of dimethyl carbonate with butyl methacrylate, allyl methacrylate, styrene, and vinyl acetate at T = (293.15, 303.15, and 313.15) K. *The Journal of Chemical Thermodynamics.*, v. 40, p. 1671-1683, 2008.

Capítulo IX. Modelagem da Degradação Térmica do EVA em uma Planta de Polimerização a Alta Pressão

Resumo

O objetivo deste capítulo é apresentar um modelo matemático para o monitoramento da degradação térmica do poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] (EVA) em plantas de polimerização a alta pressão. Um problema típico de consequências muito graves que ocorre no processo de produção do EVA é a formação do ácido acético devido à degradação do EVA. Essa degradação ocorre devido ao aumento de temperatura na descarga do reator em consequência da brusca redução de pressão (estrangulamento) à entalpia constante, o denominado efeito Joule-Thomson. Aqui se propõe um modelo rigoroso capaz de monitorar a quantidade de ácido acético formado na decomposição do EVA em uma unidade industrial. Este modelo permite a avaliação de condições operacionais, bem a tomada de decisão, ligadas às condições de temperatura e pressão à montante da válvula de descarga do reator. Desta maneira é possível mapear as condições de operação que minimizem a formação de ácido, aumentando a rentabilidade e segurança do processo, além de reduzir o impacto ambiental.

Palavras-chave: Processo de Estrangulamento; Efeito Joule-Thomson; Degradação Térmica; EVA

Chapter IX. Modeling of Thermal Degradation of EVA in a High Pressure Polymerization Plant

Abstract

The objective of this chapter is to present a mathematical model for the monitoring of the thermal degradation of poly [(ethylene)-co-(vinyl acetate)] (EVA) in high pressure polymerization plants. A typical problem with very serious consequences occurring in the EVA production process is the formation of acetic acid due to the degradation of EVA. This degradation occurs due to the increase in temperature in the

Cp. IX. Modelagem da Degradação Térmica do EVA em uma Planta de Polimerização a Alta Pressão / Modeling of Thermal Degradation of EVA in a High Pressure Polymerization Plant

reactor discharge as consequence of the abrupt pressure reduction (throttling processes) at constant enthalpy, so-called Joule-Thomson effect. Here we propose a rigorous model capable of monitoring the amount of acetic acid formed in the decomposition of EVA in an industrial unit. This model allows the evaluation of operational conditions, as well as decision making, linked to the temperature and pressure conditions upstream of the reactor discharge valve. In this way, it is possible to map the operating conditions that minimize acid formation, increasing the profitability and safety of the process, besides reducing the environmental impact.

Keywords: Throttling Processes; Joule-Thomson Effect; Thermal Degradation; EVA

IX.1. Introdução

O interesse industrial em técnicas e pacotes computacionais para a modelagem e simulação de processos tem crescido muito nestes últimos anos, influenciado por vários fatores, como custo, rendimento e eficiência na produção, incluindo análises de segurança e risco, reprodutibilidadede produtos de alta qualidade e dificuldade de medição/ monitoramento de variáveis em linha. Entretanto, estas ferramentas ainda não estão sendo muito usadas em processos industriais, principalmente pela complexidade envolvida na análise de modelos de processos. Outro fato relevante diz respeito às restrições dos modelos contidos nestes pacotes, que em geral não ficam explicitadas em nenhum lugar. Desta maneira a qualidade da simulação pode ficar muito comprometida. Quanto mais rigorosa for a descrição de um processo químico, maior e mais difícil de tratar será o conjunto de equações resultantes. Nesses casos, embora muitas vezes elas possam ser resolvidas, em muitos casos é aconselhável usar lançar mão de hipótese simplificadoras para reduzir as equações a um conjunto menos complexo que, para propósitos práticos, resultará em soluções dentro da precisão proporcionada pelos dados e/ou requerida para a aplicação.

Nesse contexto, a proposta desse capítulo é desenvolver um modelo rigoroso para o processo de estrangulamento em uma válvula de descarga do reator de polimerização de poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] (EVA). Com esta ferramenta é possível avaliar com qualidade e precisão todas as variáveis envolvidas e estudar a sua influência numa ampla faixa de condições de processo, que seriam muito dispendiosas se testadas diretamente na planta. O modelo deve ser capaz de predizer a quantidade de ácido gerado pela degradação térmica do EVA para uma dada condição operacional, tendo como base os princípios da termodinâmica aplicada a sistemas poliméricos. Para tanto, foi desenvolvido inicialmente um modelo para cálculo das isentálpicas que correlacionam a temperatura e pressão à jusante da válvula a partir do cálculo do efeito Joule-Thomson. Deve ser ressaltado que a modelagem deste efeito foi realizada utilizando o conceito de entalpia residual, conforme será detalhado posteriormente, que foi calculada utilizando-se a equação de estado PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory, teoria estatística de fluidos associativos com cadeia perturbada). A quantidade de ácido gerado é calculada a partir de dados industriais que correlacionam esta variável com a temperatura na saída da válvula. Desta forma, no cenário industrial, a partir de medições de variáveis de processo como temperatura e pressão, é possível estimar, com o modelo aqui desenvolvido, a quantidade de ácido formado e então determinar o destino da corrente de saída do reator. Ou seja, o modelo pode dar apoio à tomada de decisão de reciclar ou rejeitar a corrente se a concentração de ácido for superior a um dado valor referencial. Portanto, o modelo proposto pode auxiliar a gestão da operação por engenheiros e operadores na planta.

No levantamento bibliográfico realizado a respeito da degradação do EVA, notase que os trabalhos se concentram no estudo das modificações químicas decorrentes da pirólise do EVA, a maioria deles utilizando a técnica de análise termogravimétrica (Ray *et al.*,1994; Zhao *et al.*, 1994; Marin *et al.*, 1996; Costache *et al.*, 2005; Marcilla *et al.*, 2005; Vázqueza *et al.*, 2005; Rimez *et al.*, 2008). O trabalho de Ovejero *et al.* (1999) preocupou-se com o estudo do tratamento da mistura polimérica contendo o ácido formado. Desta forma, até o conhecimento dos autores, não há na literatura aberta nenhum trabalho que investigue estratégias operacionais para a minimização desse subproduto.

Diante do exposto, este capítulo representa grande contribuição tanto acadêmica como prática, pois, através da modelagem termodinâmica, é possível mapear as condições de operação que minimizem a formação de ácido, aumentando a rentabilidade e segurança do processo, além de reduzir o impacto ambiental. Inicialmente, esse artigo apresenta a descrição do processo onde ocorre a reação de degradação térmica do EVA. Posteriormente, o método para o cálculo da temperatura de estrangulamento é apresentado, seguindo de uma explanação com relação à equação PC-SAFT selecionada para a modelagem. Logo depois se detalha a abordagem para modelagem da degradação a partir do cálculo da temperatura de estrangulamento. Em seguida, são discutidos resultados, como as curvas isentálpicas e a sua correlação com a quantidade de ácido gerado, e por fim realiza-se a conclusão deste capítulo.

IX.2. Descrição do Processo e Efeito Joule-Thomson

IX.2.1. Processo de Produção de EVA a Alta Pressão

O processo industrial de polimerização de etileno a alta pressão é um dos mais antigos e conhecidos. Essa polimerização é realizada em reatores tubulares ou em reatores agitados tipo autoclave, com único estágio ou múltiplos estágios, onde são Cp. IX. Modelagem da Degradação Térmica do EVA em uma Planta de Polimerização a Alta Pressão / Modeling of Thermal Degradation of EVA in a High Pressure Polymerization Plant

produzidos o polietileno de baixo peso molecular (PEBD) e o EVA, copolímero formado por unidades de etileno e de acetato de vinila (VA, *Vinyl Acetate*). A reação de copolimerização para formação do EVA se dá a altas pressões e temperaturas, acima de 1500 atm e 200 °C, enquanto a homopolimerização de etileno ocorre tipicamente a pressões ainda superiores. Conforme o fluxograma sucinto do processo apresentado na Figura IX.1, o etileno e o VA (fresco e recirculado) são pressurizados e alimentam o reator, onde ocorre a polimerização (conversão inferior a 30% para reatores em série) na presença de iniciadores de reação (normalmente peróxidos orgânicos). A descarga do reator é despressurizada (para aproximadamente 250 atm) através de uma válvula redutora de pressão, resfriada num trocador de calor e separada no separador de alta pressão (HPS, *High Pressure Separator*). O restante da separação acontece no separador de baixa pressão (LPS, *Low Pressure Separator*), onde pelo fundo sai o polímero e no topo de ambos os separadores saem os leves (basicamente etileno e VA) (Folie e Radosz, 1995).



Figura IX.1. Fluxograma do processo de produção de EVA.

Embora muitos trabalhos que abordam o reator ou os vasos separadores sejam encontrados na literatura, não foram encontrados trabalhos que analisem o efeito observado na descarga do reator em decorrência do aumento de temperatura devido à Cp. IX. Modelagem da Degradação Térmica do EVA em uma Planta de Polimerização a Alta Pressão / Modeling of Thermal Degradation of EVA in a High Pressure Polymerization Plant

brusca redução de pressão promovida pela válvula. Aqui o estrangulamento do fluido provoca rápida elevação da sua temperatura, o que pode trazer consequências severas para todo o processo. Um problema comum que ocorre no processo de produção do EVA é a formação do ácido acético a partir da degradação térmica do EVA (Figura IX.2)(Paoli, 2008).



Figura IX.2. Degradação do EVA formando ácido acético.

O ácido acético formado nesta circunstância traz dois grandes problemas operacionais. Primeiro, o ácido formado retorna para o processo, através da corrente de topo do HPS, que é recirculada para o reator. Isso pode provocar pontos de corrosão nas linhas e equipamentos da planta, além de promover risco de explosão quando em contato com o catalisador. O segundo problema ocorre caso a concentração do ácido acético se torne demasiadamente alta. Neste caso, para preservar a integridade da planta, são feitas purgas do ácido (e consequentemente do monômero), que é descartado como resíduo. Assim, em qualquer das situações a presença de ácido implica em perda financeira, que pode ser minimizada com a utilização de modelos para o monitoramento da formação de ácido.

IX.2.2. Efeito Joule-Thomson

O aquecimento sofrido pelo fluido ao passar por uma brusca redução de pressão no escoamento pela válvula de descarga do reator pode ser explicado pelo efeito Joule-Thomson. Esse efeito corresponde ao aumento ou diminuição da temperatura de um fluido devido a sua expansão adiabática sem a realização de trabalho externo, portanto isentálpica, provocada pela queda de pressão de forma abrupta que o fluido sofre ao escoar através da restrição de uma válvula ou um *plug* poroso. Como mencionado anteriormente, a prática comum na literatura é calcular o próprio coeficiente Joule-Thomson, entretanto esta informação serve apenas para prever se o fluido à jusante aquece ou resfria, não sendo suficiente para determinar sua temperatura. No processo de polimerização de etileno à alta pressão, é conhecido que o estrangulamento na descarga do reator promove elevação da temperatura do fluido em toda a faixa operacional. Na prática industrial ela é monitorada através do diagrama de Molier ou com alguma equação de estado, considerando etileno puro, o que pode levar a erros grosseiros na sua estimação (Rosa, *et al.* 2016).

Por definição o coeficiente de Joule-Thomson, μ , é definido como a variação da temperatura T em relação à pressão P, $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{H}$ a entalpia H constante, conforme a Eq. (IX.1):

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{H}$$
(IX.1)

O processo de estrangulamento ocorre ao longo de uma curva a entalpia constante, no sentido de diminuição da pressão, o que significa que o processo ocorre da direita para a esquerda em um diagrama *T-P* como ilustrado na Figura IX.3a. À medida que se avança ao longo de uma curva de entalpia constante, a altas pressões a temperatura aumenta ($\mu < 0$), até a temperatura de inversão. A partir deste ponto, ou seja, para pressões de saída menores do que a pressão de inversão, a temperatura diminui com a diminuição da pressão, logo o fluido se resfria ($\mu > 0$). O agrupamento de isentálpicas permite a construção da curva de inversão ($\mu = 0$), que é a representação geométrica dos pontos de inversão para diferentes condições de temperatura, pressão e composição. Algumas substâncias possuem uma região de inversão bastante reduzida ou a temperaturas extremamente baixas, não havendo inversão de temperatura em quase toda faixa de *T* e *P*. Por exemplo, fluidos como hélio e hidrogênio possuem coeficientes negativos a temperaturas extremamente baixas e numa ampla faixa de pressão (Figura IX.3b), valores esses que não são industrialmente usuais. Isso significa dizer que em geral, caso algumas dessas duas substâncias sofressem um processo de estrangulamento

Cp. IX. Modelagem da Degradação Térmica do EVA em uma Planta de Polimerização a Alta Pressão / Modeling of Thermal Degradation of EVA in a High Pressure Polymerization Plant

isentálpico, ambas sofreriam resfriamento apenas em condições de *T* e *P* bastante específicas, como a temperaturas extremamente baixas, uma vez que para condições iniciais e finais de *T* e *P* mais amenas dificilmente cruzariam a linha de inversão. Ou seja, teremos ($\mu < 0$) em toda a faixa avaliada e por isso o fluido irá sofrer aquecimento após passar por uma restrição. Já para o nitrogênio, pode-se observar uma ampla faixa de temperatura e pressão, faixa essa que engloba as condições operacionais de muitos processos, onde $\mu > 0$, ou seja, região onde a diminuição da pressão provocará a diminuição na temperatura.



Figura IX.3. Curvas isentálpica genérica em diagrama *T-P*: (a) curva de inversão genérica (Leal, 2012); e (b) fluidos com curva de inversão reduzida e ampla (Fishbane *et al.*, 1993).

O escoamento através de uma válvula redutora de pressão, como descrito aqui, pode ser aproximado a um processo isentálpico. A temperatura à jusante da válvula é dependente da entalpia neste ponto e, portanto, a qualidade da sua predição depende da qualidade da predição das entalpias a montante e jusante, que por sua vez dependem exclusivamente das condições de T-P-x e do modelo termodinâmico utilizado. A formulação e discussão deste problema serão discutidas mais adiante neste capítulo.

IX.3. Metodologia

Rigorosamente, a variação da temperatura devido ao estrangulamento do fluido e a reação de degradação acontecem ao mesmo tempo. Contudo, modelar esses fenômenos em conjunto implica numa modelagem mais complexa, onde o conceito de isentalpia e coeficiente de Joule-Thomson já não poderiam mais ser utilizados. Além disso, a entalpia de saída não seria função exclusiva da temperatura, mas também da nova composição do sistema, que mudaria em função da taxa de degradação do EVA, inclusive com o aparecimento de novo componente (ácido acético). Alternativamente, propõe-se neste capítulo a segregação do problema em duas etapas distintas: estrangulamento na válvula e reação de decomposição após a válvula. Assim, lançam-se as seguintes hipóteses:

- Escoamento através da válvula é isentálpico;
- Reação de degradação ocorre apenas após a válvula e tem calor de reação desprezível, ou seja, a consequência da elevação de temperatura é devida unicamente ao estrangulamento.

O cálculo da temperatura de estrangulamento é feito a partir da entalpia residual, aplicando estratégia semelhante à aplicada por Leal (2012). Aqui essa aplicação é estendida para sistemas poliméricos, como já descrito por Rosa *et al.* (2016), utilizando a equação de estado PC-SAFT. A seguir são apresentados os fundamentos da equação PC-SAFT, os parâmetros utilizados neste capítulo, bem como a formulação matemática do problema e os resultados.

IX.3.1. Equação de Estado PC-SAFT

Há uma variedade razoável de equações de estado aplicadas a sistemas poliméricos, contudo ainda há grandes desafios na modelagem desse tipo de sistema. O levantamento bibliográfico para seleção de uma equação de estado com boa capacidade de descrição de sistemas poliméricos a alta pressão apontou para diversas citações de sucesso da PC-SAFT: Tumakaka *et al.* (2002); Gross e Sadowski (2002); Gross e

Sadowski (2002); Gross *et al.* (2003); Solms *et al.* (2004); Arce e Aznar (2005); Spyriouni e Economou (2005); Tumakaka *et al.* (2005); Martini *et al.* (2009); Arce *et al.* (2010); Aznar *et al.* (2010); Costa *et al.* (2010); Castro *et al.* (2011); e Sadowski (2011). Logo, essa seção irá apresentar resumidamente as equações essenciais no desenvolvimento do modelo, centralizado no sistema EVA/ etileno/ VA que é o objeto de estudo desse capítulo.

A PC-SAFT é expressa em termos do fator de compressibilidade (Z) através da contribuição de gás ideal (Z^{id}), do termo de esfera rígida (Z^{hc}), do termo de dispersão (Z^{disp}) e da contribuição devido à associação (Z^{assoc}). Assim, pode ser escrita conforme a Eq. (IX.2):

$$Z = Z^{id} + Z^{hc} + Z^{disp} + Z^{assoc}$$
(IX.2)

Para as questões tratadas neste trabalho, apenas as três primeiras contribuições foram consideradas para modelar o sistema investigado, desprezando-se o efeito associativo que há devido à presença do ácido acético. A equação de estado PC-SAFT possui três parâmetros de componente puro: o número de segmentos (*m*); o diâmetro do segmento (σ); e o parâmetro de energia do segmento (ε/k). A equação PC-SAFT é gerada a partir da energia livre de Helmholtz molar residual (\tilde{a}^{res}), logo a entalpia molar residual é obtida através de sua derivada em relação à temperatura:

$$\frac{\hat{h}^{res}}{RT} = -T \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial T} \right)_{P,x_i} + Z - 1$$
(IX.3)

onde \hat{h}^{res} é a entalpia residual, R a constante universal dos gases ideais, T é a temperatura, e Z é o fator de compressibilidade.

Quando aplicada a misturas, regras de mistura convencionais são utilizadas, introduzindo-se apenas um parâmetro ajustável, como segue:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} \cdot \left(\sigma_{ii} + \sigma_{jj} \right) \tag{IX.4}$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} \cdot \left(1 - k_{ij}\right) \tag{IX.5}$$

onde k_{ij} é o parâmetro de interação binária entre o componente *i* e o componente *j*. Este parâmetro é o principal responsável pelo caráter empírico das equações de estado, uma vez que é estimado para misturas através da comparação entre propriedades experimentais e valores calculados pela equação de estado.

Os parâmetros dos componentes puros do etileno e do acetato de vinila são obtidos através do ajuste de dados de pressão de vapor e densidade molar de líquidos saturados encontrados na literatura. Já os parâmetros dos polímeros são obtidos por ajuste de dados PVT (Pressão-Volume-Temperatura) de líquidos puros também disponíveis na literatura. A Tabela IX.1 mostra os valores dos parâmetros para componentes puros das espécies envolvidas nesse estudo.

Tabela IX.1. Parâmetros da equação PC-SAFT para componentes puros

Componente	$m (10^{-3} \text{ kg/mol})$	σ (Å)	ε/k (K)	Referência
Etileno	1,5930	3,43	178,77	Gross (2001)
VA	2,76146	3,3972	204,65	Tumakaka (2002)
PEBD	0,0339	3,47507	267,179	Bookis (2002)
PVA	0,0299	3,51	310,14	Aznar (2010)

VA – acetato de vinila; PEDB – polietileno de baixa densidade; PVA – poliacetato de vinila.

IX.3.2. Cálculo da Temperatura de Estrangulamento

A proposta deste trabalho é calcular diretamente a temperatura de saída da válvula, utilizando o conceito de entalpia residual proposto em trabalho anterior (Leal, 2012). Esta seção apresenta a metodologia para cálculo desta temperatura. Utilizando a relação existente entre propriedades residual e ideal, ilustrada no esquemático da Figura IX.4, e o conceito de processo isentálpico já discutido anteriormente, a temperatura final de estrangulamento pode ser calculada através da entalpia residual, de acordo com a Eq. (IX.6).



Figura IX.4. Etapas para o cálculo da entalpia residual.

$$\Delta h = \Delta h'_{T_1,P_1} + C_P^{ideal} \cdot (T_2 - T_1) - \Delta h'_{T_2,P_2} = 0$$
(IX.6)

onde os termos $\Delta h_{T_1,P_1}$ e $\Delta h_{T_2,P_2}$ correspondem à entalpia residual antes e depois do estrangulamento, respectivamente, e o termo $Cp_m^{ideal} \cdot (T_2 - T_1)$ descreve a variação de entalpia devido à diferença de temperatura no estado de gás ideal. A Eq. (IX.6) pode ser escrita conforme a Eq. (IX.7), onde T é temperatura, P é a pressão, os índices 1 e 2 correspondem às condições a montante e jusante da válvula, respectivamente. \overline{p} é um vetor de parâmetros que traz informações relativas ao peso molecular e composição do EVA (Rosa *et al.*, 2016). Conhecendo-se o estado 1 e a queda de pressão devido o estrangulamento, é possível constatar que o problema se restringe à solução de uma equação não-linear, $f(T_2, \overline{p}) = 0$, cuja única raiz é a temperatura de estrangulamento T_2 .

$$f(T_1, P_1, T_2, P_2, \overline{p}) = 0$$
 (IX.7)

IX.4. Resultados e Discussões

Nesta seção são apresentados os resultados da degradação térmica do EVA devido à elevação de temperatura após a válvula de descompressão do reator de produção de EVA. Inicialmente são apresentados os resultados do cálculo da temperatura de estrangulamento, verificados com dados industriais e em seguida a correlação para determinação da quantidade de ácido formado devido à elevação da temperatura.

IX.4.1. Determinação da Temperatura de Estrangulamento (Efeito Joule-Thomson)

A determinação da temperatura de estrangulamento na descarga do reator de polimerização do EVA é um fator crucial na melhor compreensão do processo de decomposição da resina a ácido acético. Neste trabalho utilizou-se como objeto de estudo o produto EVA-28, *grade* (tipo de polímero) com fração mássica (%wt) de 28% de VA incorporando na resina. Foram avaliadas as resinas EVA-28A e EVA-28B, sendo que a resina EVA-28A apresenta um peso molecular 39% maior do que a EVA-28B. Quando comparadas com os dados industriais, as predições da temperatura à jusante da válvula se ajustam bem aos valores médios medidos, apresentando erro máximo de 2,5%. Os parâmetros binários utilizados estão disponíveis em Arce e Aznar (2010) e sumarizados na Tabela IX.2.

Cp. IX. Modelagem da Degradação Térmica do EVA em uma Planta de Polimerização a Alta Pressão / Modeling of Thermal Degradation of EVA in a High Pressure Polymerization Plant

Segmento $i\alpha - j\beta$	$k_{_{icj}eta}$
Etileno – PEBD	0,0314
Etileno – PVA	0,0205
Etileno – VA	0,0243
VA – PEBD	0,0125
VA – PVA	0,0186
PEBD – PVA	0,0285

Tabela IX.2. Parâmetros binários $k_{i\alpha\beta}$ da equação PC-SAFT

Por motivos de confidencialidade dos dados industriais os valores de temperatura e pressão medidos não podem ser apresentados, contudo as condições operacionais utilizadas na validação estão em torno de $P_1 = 1600$ atm, $T_1 = 460$ K e $P_2 =$ 260 atm, e as composições dos sistemas como EVA-28A e EVA-28B são apresentadas na Tabela IX.3. A resina EVA-28A foi simulada considerando a sua própria composição experimental e considerando a composição experimental da resina EVA-28B, e viceversa, conforme pode ser visto na Figura IX.5 Esta simulação permite a avaliação do efeito do peso molecular da resina e da composição da mistura na temperatura de estrangulamento. Nela a temperatura T_1 e a pressão P_2 foram mantidas constantes, enquanto a pressão P_1 foi variada entre 1000-1800 bar, com o objetivo de simular o efeito que diferentes pressões operacionais do reator têm na temperatura de estrangulamento. Para título de comparação, a Figura IX.5 mostra também a isentálpica do etileno puro que é comumente utilizada na indústria para a estimação da temperatura de estrangulamento. Percebe-se que tanto o peso molecular do polímero, sua composição e a diferença de pressão na válvula são fatores determinantes na temperatura de estrangulamento. É notória a grande influência que o peso molecular tem em relação às demais variáveis. A maior variação de temperatura, por exemplo, acontece para a resina de maior peso molecular (EVA-28A) quando ela está presente em maior quantidade no sistema (30 %wt). Na resina EVA-28B, observa-se um comportamento parecido ao da EVA-28A, onde o sistema composto por 30% de VA tem variação de temperatura de estrangulamento maior do que a resina com composição de 18% de VA. O alto peso molecular e sistemas com alta concentração de polímero

Cp. IX. Modelagem da Degradação Térmica do EVA em uma Planta de Polimerização a Alta Pressão / Modeling of Thermal Degradation of EVA in a High Pressure Polymerization Plant

favorecem o aumento da viscosidade do fluido e consequentemente aumento da perda de carga, ou seja, aumento de entropia, promovendo maior variação na temperatura no processo de estrangulamento. Contudo, observou-se que para a EVA-28B a diferença entre as temperaturas de estrangulamento para os sistemas contendo 18 e 30 %wt de EVA foi desprezível. Em suma, observa-se a diminuição variação da temperatura de saída com a diminuição do peso molecular do polímero e com a diminuição da sua composição no sistema. Além disso, as tendências apontam que o efeito da composição passa a ser menos significativo no coeficiente de Joule-Thomson para pesos moleculares menores.

Tabela IX.3. Condições de temperatura ($T_1 = 443$ K) e pressão ($P_2 = 280$ bar) utilizadas para validar a temperatura de estrangulamento

Sistema	Composição Experimental (%wt)		
Etileno (puro)	Puro		
EVA-28A/etileno/VA	[0,18; 0,60; 0,22]		
EVA-28B/etileno/VA	[0,30; 0,55; 0,15]		
480			



Figura IX.5. Isentálpicas para pressão à jusante ($P_2 = 280$ atm) e temperatura à montante ($T_1 = 443$ K) constantes, para resinas EVA-28A, EVA-28B e etileno puro.

Uma questão que chama ainda mais atenção é a diferença observada entre o comportamento da temperatura de estrangulamento para sistemas com polímero e para etileno puro. O etileno puro foi utilizado para fins de comparação neste trabalho, pois

Cp. IX. Modelagem da Degradação Térmica do EVA em uma Planta de Polimerização a Alta Pressão / Modeling of Thermal Degradation of EVA in a High Pressure Polymerization Plant

ele é comumente utilizado como referência para estimativa da temperatura de estrangulamento. Fica notório que sua utilização para esse fim implica num grande erro na predição da temperatura de estrangulamento e de sua tendência. Esse erro de predição aumenta gradativamente com o aumento do peso molecular do polímero e da sua concentração no sistema quando a isentálpica do etileno puro é utilizada para predizer a temperatura de estrangulamento. Logo, conforme observado, não se recomenda desconsiderar a presença dos polímeros e nem dos demais componentes para este cálculo.

A Figura IX.6 ilustra as isentálpicas para os mesmos sistemas com ambas as resinas. As curvas representam a temperatura de estrangulamento (T_2) para diferentes pressões à jusante da válvula (P_2). Nesta simulação, tanto P_1 quanto T_1 foram mantidas constantes com valores de 2000 atm e 500 K, respectivamente. Pode-se observar que quanto maior a pressão à jusante (menor variação de pressão), menor a temperatura T_2 , sendo que no limite onde $P_2 = P_1$, a temperatura T_2 é igual à T_1 .



Figura IX.6. Curvas isentálpicas para pressão ($P_1 = 1600$ atm) e temperatura ($T_1 = 500$ K) constantes para sistemas contendo EVA-28A e EVA-28B.

Analisando as simulações percebe-se que o aumento na variação de pressão devido ao estrangulamento, seja pelo aumento da pressão à montante (Figura IX.5) ou redução da pressão à jusante (Figura IX.6), provocou a elevação da temperatura de estrangulamento do fluido. Em toda a faixa avaliada houve apenas elevação da temperatura (mesmo que a pressão à montante seja reduzida a valores muito abaixo dos

operacionais), logo o estrangulamento ocorre na região externa à curva de inversão ($\mu < 0$). Isso indica que o sistema está operando acima da curva de inversão, e que para as altas pressões e temperaturas operacionais à montante, não existe redução da temperatura de estrangulamento, qualquer que seja a redução da pressão.

IX.4.2. Degradação Térmica do EVA

A reação de degradação térmica do EVA, escrita de forma rigorosa, é representada por:

 $EVA_n \rightarrow EVA_\alpha + EVA_{n\text{-}\alpha} + AA$

onde EVA_n representa o polímero de peso molecular n, EVA_{α} é o polímero degrado de peso molecular α , EVA_{n- α} representa o polímero remanescente após degradação parcial e AA é o ácido acético formado.

Rigorosamente, para modelar a cinética da reação de degradação térmica seria necessário se conhecer a distribuição de peso molecular do EVA. Entretanto, Zhao *et al.* (1994) afirmam que a taxa máxima de redução do peso molecular do EVA na fase de formação do ácido acético apresenta uma independência com relação ao peso molecular do EVA não degradado e com a taxa de aquecimento. Esses autores, bem como Ray *et al.* (1994), Marin *et al.* (1996), Costache *et al.* (2005), Marcilla *et al.* (2005), Vázqueza *et al.* (2005) e Rimez *et al.* (2008), reforçam também a ideia de que a taxa de degradação do EVA a ácido acético está relacionada exclusivamente com a temperatura e a quantidade de acetato de vinila (VA) incorporado. É importante ressaltar que, em termos industriais, o percentual de VA incorporado é o principal parâmetro responsável pela especificação de diferentes resinas de EVA.

Como estabelecido previamente, considerou-se que não há degradação do EVA na passagem pela válvula, e que essa degradação ocorre apenas na tubulação à jusante. O modelo da taxa de geração do ácido acético por degradação térmica do EVA proposto por Wanjun *et al.* (2005) demanda dados dinâmicos da decomposição térmica do EVA para sua construção. Contudo, tais dados não estão disponíveis da prática industrial nem tampouco são encontrados na literatura. Diante disso, Wanjun *et al.* (2005) apresentam um modelo cinético genérico para a degradação térmica de polímeros, no qual a análise termogravimétrica permite registrar a variação de massa em função do tempo e temperatura, possibilitando a determinação da taxa temporal de perda de massa sofrida por um material. A variação de massa observada em uma análise termogravimétrica é denominada conversão de massa α , definida por:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \cdot 100$$
(IX.8)

onde m_0, m_f e m_t são a massa inicial, a massa final e a massa em uma dado tempo ou temperatura de reação, respectivamente.

Em condições isotérmicas ou não-isotérmicas, a taxa temporal do processo de conversão de massa $(d\alpha/dt)$ foi assumida como uma função linear da variação de massa em função do tempo, e independe da temperatura, podendo ser expressa por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \tag{IX.9}$$

onde $f(\alpha)$ é a função de conversão de massa, a qual fornece informações do modo como o processo de degradação ocorre, e k é uma constante de proporcionalidade dada pela expressão empírica de Arrhenius. A Eq. (IX.9) pode então ser escrita na forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right)$$
(IX.10)

onde A representa o fator pré-exponencial, E é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta.

Uma alternativa a esta modelagem é identificar um modelo estacionário entre a temperatura e a taxa de degradação do EVA. Dados relacionando a taxa de geração de

ácido com temperatura foram disponibilizados por uma unidade industrial que possuiu planta com tecnologia Sumitomo. Assumindo que a taxa de geração de ácido acético depende apenas do ácido acético oriundo da degradação do EVA, a taxa de geração de ácido acético a partir da degradação de EVA foi estimada utilizando uma equação inspirada na equação de Arrehnius, como mostra a Eq. (IX.11):

$$G_{AA} = Q \cdot \% \, AV \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \tag{IX.11}$$

onde G_{AA} é a taxa de geração de ácido acético (g/h), Q é a vazão mássica da corrente (kg/h) e % AV é a porcentagem de VA incorporado ao EVA. De posse dos dados apresentados na Figura IX.7 e da relação funcional da Eq. (IX.11), os parâmetros A e Eforam estimados utilizando o método dos mínimos quadrados e seus valores são A = $2,27 \cdot 10^{-13}$ e E = 48,6 kJ/(mol·K). A Figura IX.8 mostra esses dados e sua aderência ao modelo, apresentados de forma normalizada por motivos de sigilo e confidencialidade industrial. Eles mostram a relação entre a geração de ácido e a temperatura de estrangulamento (na ordem de grandeza de 190 °C a 300 °C). Observa-se que, à medida que se aumenta a temperatura, ocorre aumento exponencial da taxa de produção de ácido. Cp. IX. Modelagem da Degradação Térmica do EVA em uma Planta de Polimerização a Alta Pressão / Modeling of Thermal Degradation of EVA in a High Pressure Polymerization Plant



Figura IX.7. Geração de ácido acético em função da temperatura.

Uma vez que conhecemos como a temperatura do sistema se altera [Eq. (IX.7)], a Eq. (IX.11) permite predizer a taxa de formação de ácido para diferentes resinas de EVA e diferentes condições de estrangulamento. Mais do que isso, o modelo pode facilmente especificar em que condições a planta (à montante e à jusante da válvula de descarga) pode operar para que seja produzida uma quantidade de ácido tolerada ou especificada, a partir da formulação de problemas de otimização. Considere, por exemplo, os mesmos sistemas compostos por EVA-28 discutido previamente. Pode então ser visto na Figura IX.8 como a taxa de produção de ácido acético devido à expansão isentálpica varia para cada sistema e para diferentes pressões à jusante da válvula. Esse ponto onde não há estrangulamento corresponde a uma pressão de 2000 atm, e provoca uma pequena formação de ácido acético. À medida que a pressão à jusante diminui (processo de estrangulamento), há elevação da temperatura, e consequentemente a formação de ácido acético devido à degradação térmica do EVA. Cp. IX. Modelagem da Degradação Térmica do EVA em uma Planta de Polimerização a Alta Pressão / Modeling of Thermal Degradation of EVA in a High Pressure Polymerization Plant



Figura IX.8. Geração do ácido acético *versus* pressão de estrangulamento para resinas com diferentes pesos moleculares e diferentes frações de VA incorporado.

A qualidade da predição da formação de ácido acético está intimamente ligada à predição da temperatura devido o efeito Joule-Thomson e, portanto, ao modelo termodinâmico. Ressalta-se que a modelagem do efeito Joule-Thomson para sistemas poliméricos não é uma tarefa trivial e ainda é pouco estudado na literatura, tendo sido foco de trabalhos anteriores do grupo de pesquisa onde se desenvolve este trabalho (Rosa, 2013; Rosa et al., 2016). Embora alguns autores descrevam que a degradação do EVA em ácido acético independe do peso molecular do polímero, conforme descrito anteriormente, as características do fluido (incluindo o peso molecular) estão relacionadas fortemente com a variação da temperatura devido ao processo de estrangulamento. Por isso, nessas situações o peso molecular tem um efeito muito mais predominante. Observando as curvas de EVA-28A e EVA-28B na Figura IX.8, ambos com fração molar de 30% no sistema, percebe-se que a grande diferença na quantidade de ácido formado em ambas as resinas se deve à diferença de peso molecular entre elas, uma vez que o teor de VA incorporado é o mesmo para ambas. A resina de maior peso molecular (EVA-28A) sofre maior variação de temperatura e por isso se degrada mais, gerando mais ácido. Da mesma forma, sistemas com menor fração de EVA sofrem menor elevação de temperatura no processo de estrangulamento, e por isso formam menos ácido.

A validação deste modelo com outras resinas de EVA aumentará sua confiabilidade permitirá calcular de forma segura a quantidade de ácido gerado para

Cp. IX. Modelagem da Degradação Térmica do EVA em uma Planta de Polimerização a Alta Pressão / Modeling of Thermal Degradation of EVA in a High Pressure Polymerization Plant

diferentes resinas e condições operacionais. Ele se torna uma ferramenta importante no projeto ou monitoramento do processo, uma vez que a corrente de descarga do reator, quando contaminada por ácido acético a altas concentrações, inviabiliza o reciclo dos reagentes remanescentes, sendo um fator crítico neste processo. Nesse contexto, ele apresenta ainda como uma ferramenta em potencial para otimização do processo, se acoplado com o modelo da bateria de separadores, já que a eficiência da separação está relacionada com a condição de pressão e temperatura na saída da válvula. Atualmente, uma estratégia comumente aplicada pela indústria para contornar tais dificuldades é a venda deste subproduto da separação ao invés de reciclá-lo para o reator. Contudo essa manobra, naturalmente, reduz a rentabilidade do processo, principalmente devido ao etileno que é perdido junto com o ácido acético. A alternativa para minimizar essas perdas operacionais e outras relacionadas à corrosão e risco de explosão é minimizar a formação de ácido. Isso implicaria em não permitir a elevação da temperatura de estrangulamento, o que não se mostra viável uma vez que a curva de inversão não é encontrada na região de viabilidade operacional do processo. Ou seja, nessas condições cabe apenas o monitoramento do processo e adequações de projeto a partir da quantidade de ácido predita.

IX.5. Conclusões

Neste trabalho foi apresentada uma ferramenta para a tomada de decisão aplicada à produção do poli [(etileno)-co-(acetato de vinila)] (EVA), visando monitorizar a geração de ácido acético por degradação térmica do polímero na válvula de descarga do reator. Apresentou-se o modelo que correlaciona a geração de ácido com a temperatura na saída da válvula a partir de informações de processo. A fim de correlacionar esta temperatura com o diferencial de pressão na válvula, a uma dada condição operacional, modelou-se o efeito Joule Thomson para o sistema EVA/ etileno/ acetato de vinila. Foram ilustradas curvas isentálpicas para diferentes composições da mistura polimérica. A partir da temperatura calculada, foi possível correlacionar a geração de ácido em função da pressão na saída da válvula.

O modelo desenvolvido permite estimar a quantidade de ácido formado, fornecendo assim subsídios confiáveis para tomada de decisão em relação ao reciclo da corrente para o reator. Ressalta-se, portanto, a contribuição deste trabalho para a eficiência e segurança do processo, que pode ser traduzida também em ganhos econômicos e ambientais.

IX.6. Conclusions

In this work was presented a tool for the decision making applied to the production of poly [(ethylene)-co-(vinyl acetate)] (EVA), in order to monitor the generation of acetic acid by thermal degradation of the polymer in the discharge valve of the reactor. It was presented a model that correlates the generation of acid with the downstream temperature of the valve using process information. In order to correlate this temperature with the pressure differential in the valve at a given operating condition, the Joule-Thomson effect was modeled for the EVA/ethylene/vinyl acetate system. Isenthalps curves were shown for different compositions of the polymer blend. From the calculated temperature, it was possible to correlate the generation of acid as a function of the pressure at the valve outlet.

The developed model allows estimating at real time the amount of acid formed, thus providing reliable subsidies for operational decision making in relation to the recycle of the current to the reactor. Therefore, we highlight the contribution of this work to the efficiency and safety of the process, which can also be translated into economic and environmental gains.

IX.7. Referências

- Arce, P. F.; Aznar, M. Thermodynamic Modeling of Liquid-Fluid Phase Equilibrium in Supercritical Ethylene + Copolymer + co-Solvent Systems Using The PC-SAFT Equation of State. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 52, p. 18-29, 2010.
- Costache, M.C.; Jiang, D.D.; Wilkie, C.A. Thermal Degradation of Ethylene-Vinyl Acetate Coplymer Nanocomposites. Polymer, v 46, p. 6947-6958, 2005.
- Fishbane, P. M., Gaziorowicz, S., Thornton, S. T. Physics for Scientists and Engineers. extended version, Prentice-Hall, EUA, 1993. Folie, B.; Radosz, M. Phase Equilibria in High-Pressures Polyethylene Technology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 1501-1516, 1995.
- Leal, D. S. Avaliação de Equações de Estado no Cálculo de Propriedades do Dióxido De Carbono Úteis ao Estudo do seu Escoamento. *Dissertação de Mestrado*. PEI/UFBA, 2012.
- Marcilla, A.; Gomez-Siurana, A.; Menargues, S. Qualitative study of the evolution of the composition of the gas evolved in the thermal and HY-catalytic oxidative degradation of EVA copolymers. *Thermochimica Acta*, v. 438, p. 155-163, 2005.
- Marin, M.L.; Jimenez, A.; Lopez, J.; Vilaplana, J. Thermal degradation of ethylene (vinyl acetate) - Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Thermal Analysis.* v. 47, 247–258, 1996.
- Mark, J. E. Physical Properties of Polymers Handbook. Ed. Springer eBooks, v.7, 2007.
- Paoli, M. A. Degradação e Estabilização de polímeros. 2ª versão on-line Editada por João Carlos de Andrade, 2008.
- Perry, R. H.; Green, D. W. (Ed.) Perry's Chemical Engineers' Handbook. New York: McGraw-Hill, 1999.
- Ray, I.; Roy, S.; Chaki, T.K.; Khastgir, D. Studies on Thermal Degradation Behavior of EVA/LDPE Blend. *Journal of Elastomers and Plastics*. v. 26, p. 168-182, 1994.
- Rimez, B.; Rahier, H.; Van Assche, G.; Artoos, T.; Biesemans, M.; Van Mele, B. The Thermal Degradation of Poly(Vinyl Acetate) And Poly(Ethylene-Co-Vinyl Acetate), Part I: Experimental Study of the Degradation Mechanism . *Polymer Degradation and Stability*. v. 93, p. 800-810, 2008.

- Rosa, L. P. S. Avaliação do Efeito Joule-Thomson em Sistemas Poliméricos à Altas Pressões. *Dissertação de Mestrado*. PEI/UFBA, 2013.
- Rosa, L.P.S.; Peixoto, A. P.; Pontes, K. V.; Guerrieri, Y.; Costa, G. M. N. Utilização da Equação de Estado PC-SAFT para Predição de Propriedades Termodinâmicas para o Sistema Etileno/PEBD. 12° Congresso Brasileiro de Polímeros, setembro de 2013a.
- Rosa, L.P.S; Pontes, K. V.; Peixoto, A. P.; Costa, G. M. N. Determinação De Temperaturas Ótimas em Processos de Estrangulamento ao Longo do Escoamento. XXXIIIº Encontro Nacional de Engenharia de Produção, outubro de 2013b.
- Rosa, L.P.S; Guerrieri, Y; Costa, G. M. N.; Pontes, K. V. Study of the Joule-Thomson Effect in Mixtures containing Polymers and Copolymers, *Ind. Chem. Eng. Res.*, v. 55, p. 1117-1125, 2016.
- Vázqueza, M.R.; Liauwa, C. M.; Norman, S. A.; Edgea, M.; Fontanb, E. Degradation and Stabilisation of Poly(Ethylene-Stat-Vinyl Acetate): 1 – Spectroscopic and Rheological Examination of Thermal and Thermo-Oxidative Degradation Mechanisms. *Polymer Degradation and Stability*. v. 91, p.154-164, 2006.
- Wanjun, T., Cunxin, W., Donghua, C. Kinetic Studies on the Pyrolysis of Chitin and Chitosan. *Polymer Degradation and Stability*, v. 87, p. 389-394, 2005.
- Wisniak, J.; Cortez, G.; Peralta, R. D.; Infante, R.; Elizalde, L. E. Amaro, T. A.; García, O.; Soto, H. Density, Excess Volume, And Excess Coefficient of Thermal Expansion of The Binary Systems of Dimethyl Carbonate with Butyl Methacrylate, Allyl Methacrylate, Styrene, And Vinyl Acetate at T = (293.15, 303.15, and 313.15) K. J. Chem. Thermodynamics, v. 40, p. 1671-1683, 2008.
- Zhao, W.W.; Zhong, X.G.; Zhang, Y.F.; Sun, J.Z. Determination of The Vinyl-Acetate Content in Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers by Thermogravimetric Analysis. *Polymer.* v. 35, p. 3348-3350, 1994.

Parte 4. Considerações Finais e Apêndices / Part 4. Final Considerations and Appendices

Capítulo X. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Resumo

O texto a seguir constitui o último capítulo desta Tese de Doutorado intitulada Contribuições à Modelagem Termodinâmica do Processo de Polimerização de Etileno à Alta Pressão. Aqui está apresentada uma síntese das principais investigações registradas nessa tese, sugerindo algumas lacunas no conhecimento, para que sejam solucionadas por trabalhos futuros.

Palavras-chave: Modelagem; Polimerização; Equilíbrio de Fases.

Chapter X. Conclusions and Suggestions for Future Works

Abstract

The following text constitutes the ultimate chapter of this Doctoral Thesis titled Contributions to the Thermodynamic Modeling of the High-Pressure Ethylene Polymerization Process. Here is summarized of the main investigations registered in this thesis, suggesting some knowledge lack, so that it can be solved by future works.

Keywords: Modeling; Polimerization; Phase Equilibria.

X.1.Conclusões

Este trabalho apresentou a modelagem termodinâmica de alguns fenômenos presentes nos reatores autoclave, na válvula de descompressão e nos separadores de alta e baixa pressão de uma planta de polimerização de etileno a alta pressão, onde são produzidos PoliEtileno de Baixa Densidade (PEBD) e o poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] (EVA, *Ethylene Vinyl Acetate*).

Em toda a modelagem termodinâmica foi utilizada a equação de estado PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*, teoria estatística de fluidos associativos com cadeia perturbada). Para fins comparativos, além do modelo PC-SAFT, alguns sistemas foram modelados utilizando-se também a equação de estado SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*, teoria estatística de fluidos associativos). Para todos os casos testados o modelo PC-SAFT apresentou desempenho superior ao SAFT, conforme também indicado da literatura.

O modelo PC-SAFT foi capaz de descrever as curvas de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL) e Líquido-Vapor (ELV) de sistemas olefinas/poliolefinas, em especial sistemas etileno/polietileno, que foram mais investigados neste trabalho. Os sistemas modelados são oriundos de dados de equilíbrio disponíveis na literatura (dados de ELL), bem como dados industriais (dados de ELV). Os dados de ELV foram referentes a vasos separadores (*flash*) em condição operacional normal, para diferentes resinas de PEBD. O modelo PC-SAFT também foi utilizado para o cálculo da temperatura de estrangulamento (efeito Joule-Thomson) na válvula de descompressão na descarga do reator, apresentando bons resultados. Vale ressaltar aqui a dificuldade de coletar e tratar os dados industriais, uma vez que muitas variáveis não são medidas; além do fato do processo real ser multivariável, o que torna a busca por dados de boa qualidade um trabalho minucioso.

A separação de fases no reator autoclave de polimerização de etileno a alta pressão tem papel primordial no estabelecimento das propriedades finais do polímero produzido. O modelo PC-SAFT foi utilizado para caracterizar o perfil de separação de fases nos reatores e serviu para gerar subsídios importantes para uma futura utilização de um modelo cinético simplificado para o Modo Duas Fases (modo de operação onde o meio reacional se encontra dividido em duas fases líquidas). Resultados preliminares
das simulações apontam que nem todo o leito reacional se encontra de fato dividido em duas fases.

Os cálculos do ELL foram feitos utilizando um algoritmo proposto nesta tese, que se mostrou capaz de ser aplicável com segurança a diferentes poliolefinas que apresentem UCST (*Upper Critical Solution Temperature*, temperatura consoluta superior). No que se refere aos parâmetros de interação binária [BIP, *Binary Interaction Parameter(s)*, ou k_{ij}], algumas questões interessantes merecem ser comentadas:

- Em geral as modelagens foram feitas utilizando BIP encontrados na literatura e, posteriormente, re-estimados com dados experimentais disponíveis utilizando métodos de otimização. Os BIP encontrados na literatura foram utilizados como estimativas iniciais no processo de obtenção nos novos parâmetros de interação. Nenhum parâmetro de componente puro foi estimado, sendo utilizados valores encontrados na literatura;
- Em geral, a utilização dos BIP encontrados na literatura foi suficiente para uma boa modelagem. Contudo, melhores resultados foram encontrados após sua reestimação. Na maioria dos casos a re-estimação foi feita através do ajuste do modelo a dados de equilíbrio de fases, mas também foram feitos ajustes a dados de processo e de simulações utilizando o AspenPlus®;
- O BIP tem um efeito pronunciado na curva de equilíbrio, em especial no ELL. No esforço de ajustar o modelo termodinâmico aos dados experimentais, ele engloba diversos efeitos que o modelo não é capaz de descrever. Além da dependência com temperatura, pressão e composição do sistema, em sistemas poliméricos é observado também que o BIP depende de propriedades morfológicas do polímero, tais como peso molecular, polidispersão e grau de ramificação. Este trabalho apresentou uma proposta para a predição do BIP utilizando redes neurais artificiais. A abordagem proposta estabeleceu uma relação funcional entre o BIP e as variáveis de entrada consideradas: temperatura, pressão, peso molecular do polímero e polidispersão. Os bons resultados encontrados apontam a alternativa proposta como uma alternativa interessante para realização de simulações onde os dados de equilíbrio são

escassos. Essa proposta tem como maior mérito a possibilidade de se fazer o ajuste do k_{ij} de forma sistemática;

 Embora a curva de ELV seja menos sensível ao BIP, este trabalho apresentou uma proposta da descrição do equilíbrio de fases considerando que o BIP varia conforme a fase em equilíbrio que está sendo descrita. Embora ela seja uma alternativa não usual, essa representação é mais fidedigna ao significado do BIP e tornou o ajuste do modelo melhor quando comparado à abordagem convencional de um único BIP para todas as fases em equilíbrio.

Além de cálculos de equilíbrio de fases este trabalho também apresentou a modelagem termodinâmica da expansão isentálpica dos sistemas etileno/PEBD e etileno/EVA/acetato de vinila. A elevação da temperatura em decorrência da expansão isentálpica (efeito Joule-Thomson) tem importante relevância industrial, mas praticamente não são encontrados na literatura trabalhos tratando esse fenômeno envolvendo sistemas poliméricos. Portanto, o presente trabalho também fornece uma importante contribuição na investigação deste fenômeno e no conhecimento mais aprofundado do processo de polimerização de etileno a alta pressão.

X.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Na certeza de que as lacunas neste tema não estão esgotadas e que este trabalho traz contribuições importantes, mas não suficientes para sua completa interpretação e modelagem, ficam aqui algumas sugestões para os pesquisadores que desejem continuar as pesquisas nesse tema ou utilizar algumas técnicas apresentada nesta tese:

- Implementação e validação do modelo conjugado (cinético + termodinâmico) na descrição do reator de polimerização de etileno a alta pressão (produção de PEBD em Modo Duas Fases);
- 2. Extensão do algoritmo do *flash* líquido-líquido binário proposto para sistemas multicomponente;

- Extensão do modelo neural de predição do BIP, adicionando outras variáveis morfológicas do polímero, tais como grau de ramificação e composição do polímero (para o caso de copolímeros);
- 4. Modelagem e validação do equilíbrio de fases considerando toda a distribuição de peso molecular do polímero, incluindo oligômeros. Dessa forma seria possível estimar, através do modelo, a quantidade de ceras (polímero de baixo peso molecular) arrastada para o topo dos separadores;
- Desenvolvimento do problema de otimização do sistema de recuperação de etileno, considerando: válvula de descompressão; separadores de alta e baixa pressão; e distribuição completa do peso molecular do polímero;
- Avaliação do efeito de propriedades morfológicas e do teor de aceto de vinila incorporado no EVA no coeficiente de Joule-Thomson;
- 7. Determinação da curva de inversão para sistemas contendo polímeros.

X.3.Conclusions

This work presented the thermodynamic modeling of some phenomena present in autoclave reactors, in the decompression valve and high and low pressure separators of a high pressure ethylene polymerization plant, where low density polyethylene (LDPE) and poly [(ethylene)-co-(vinyl acetate)] (EVA) are produced.

The state equation PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory) was used for all thermodynamic modeling. For comparative purposes, in addition of PC-SAFT model, some systems were modeled using the state equation SAFT (Statistical Associating Fluid Theory), in addition to the PC-SAFT model. For all the cases tested, the PC-SAFT model presented performance superior to the SAFT, as indicated in the literature too.

The PC-SAFT model was able to describe the liquid-liquid (ELL) and liquidvapor equilibrium (ELV) curves of the olefins/polyolefins systems, in particular ethylene/polyethylene systems, which were further investigated in this work. The modeled systems come from equilibrium data available in the literature (ELL data) as well as industrial data (ELV data). The ELV data were related from separating vessels (flash) at normal operational condition for different LDPE resins. The PC-SAFT model was also used for the calculation of the throttling temperature (Joule-Thomson effect) in the decompression valve in the reactor discharge with good results. It is worth mentioning here the difficulty of collecting and processing industrial data, since many variables are not measured. Beyond the fact that the real process being multivariate, which it makes the search for quality data a meticulous work.

Phase separation in the high-pressure ethylene polymerization autoclave reactor plays a key role in establishing of the end-use properties of the produced resin. The PC-SAFT model was used to characterize the phase separation profile in the reactors and served to generate important subsidies for the future utilization of a simplified kinetic model for Two Phase Mode (mode of operation where the reactional mixture is divided into two liquid phases). Preliminary results of the simulations indicate that not all the reaction bed is actually divided into two phases.

The ELL calculations were performed using the algorithm proposed in this thesis, which proved to be able to be safely applied to different polyolefins that present UCST (Upper Critical Solution Temperature). With regard to the Binary Interaction Parameter (BIP or k_{ij}), some interesting questions deserve comment:

- In general, the modeling was done using BIP available in the literature and later re-estimated with experimental data available using optimization methods. The BIP found in the literature were used as initial estimation in the process of obtaining in the new interaction parameters. No pure component parameter was estimated. It was used values found in the literature;
- In general, the use of BIPs found in the literature was sufficient for good modeling. However, better results were found after their re-estimation. In most cases re-estimation was done by adjusting the model to phase equilibrium data, but adjustments were also made to process and simulation data using AspenPlus®;
- BIP has a strong effect on the equilibrium curve, especially in ELL. In the effort to adjust the thermodynamic model to the experimental data it encompasses several effects that the model is not able to describe. In addition to the

dependence of temperature, pressure and system composition on polymer systems, it is also observed that BIP depends on the morphological properties of the polymer, such as molecular weight, polydispersity and degree of branching. This work presented a proposal for prediction of BIP using artificial neural networks. The proposed approach established a functional relationship between BIP and the considered input variables: temperature, pressure, molecular weight of the polymer and polydispersity. The good results lead to the proposed alternative as an interest alternative for simulations where the equilibrium data are scarce. This proposal has as its greatest merit the possibility of making the adjustment of the k_{ij} in a systematic way;

• Although the ELV curve is less sensitive to BIP, this work presented a proposal of the phase equilibrium description considering that the BIP varies according to the equilibrium phase that being described. Although it is an unusual alternative, this representation is more reliable to the meaning of the BIP and has made the fit of the model better when compared to the conventional approach of a single BIP for all phases in equilibrium.

In addition to phase equilibrium calculations this work also presented the thermodynamic modeling of the isenthalp expansion of the ethylene/LDPE and ethylene/EVA/vinyl acetate systems. The increase in temperature due to the isenthalp expansion (Joule-Thomson effect) has important industrial relevance, but almost no studies on this phenomenon involving polymer systems are found in the literature. This work ends up making an important contribution in the investigation of this phenomenon and in the deepening of the knowledge of the polymerization process of ethylene at high pressure.

X.4.Suggestions for Future Works

Certain that the lack in this theme are not exhausted and that this work brings some important contributions, but not enough to its complete interpretation and modeling, here are some suggestions for the researchers that wish to continue the researches in this subject or to use some techniques presented in this thesis:

- 1. Implementation and validation of the conjugate model (kinetic + thermodynamic) in the description of ethylene polymerization reactor at high pressure of LDPE in Two Phases Mode;
- 2. Extend the proposed binary liquid-liquid flash algorithm for multicomponent systems;
- Extend the neural model of prediction of the BIP by adding other morphological variables of the polymer, such as degree of branching and composition of the polymer (in the case of copolymers);
- 4. Modeling and validation of phase equilibrium considering all the molecular weight distribution of the polymer, including oligomers. In this way, it would be possible to estimate, through the model, the amount of waxes (low molecular weight polymer) entrained to the top of the separators;
- Develop the optimization problem of the ethylene recovery system considering: decompression valve, high and low pressure separators and complete molecular weight distribution of the polymer;
- 6. Evaluate the effect of morphological properties and vinyl acetate content incorporated in the EVA have on the Joule-Thomson coefficient;
- 7. Determination of the inversion curve for systems containing polymers.

Apêndice A. Equação de Estado PC-SAFT

Resumo

Este apêndice apresenta as equações do modelo PC-SAFT para o cálculo do coeficiente de fugacidade e entalpia para moléculas comuns e homopolímeros, além de algumas expressões necessárias para implementações numéricas. As equações foram organizadas de forma a permitir visualizar cada contribuição da teoria molecular da construção termodinâmica da molécula. A maioria das equações apresentadas aqui também estão apresentadas nos trabalhos originais do modelo PC-SAFT, contudo algumas expressões necessárias para implementações numéricas estão disponíveis apenas neste apêndice.

Palavras-chave: Modelo PC-SAFT; Contribuição de Referência; Contribuição de Dispersão; Coeficiente de Fugacidade; Entalpia Residual.

Appendix A. PC-SAFT Equation of State

Abstract

This appendix presents the equations of the PC-SAFT model for the calculation of the fugacity coefficient and enthalpy for ordinary molecules and homopolymers, in addition to some expressions necessary for numerical implementations. The equations were organized in order to visualize each contribution of the molecular theory on the thermodynamic molecule design. Most of the equations presented here are also presented in the original works of the PC-SAFT model, however some expressions necessary for numerical implementations are only available in this appendix.

Keywords: PC-SAFT Model; Reference Contribution; Dispersion Contribution; Fugacity Coefficient; Residual Enthalpy.

A.1.Introdução

O modelo PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*, teoria estatística de fluidos associativos com cadeia perturbada) é expresso em termos da energia livre de Helmholtz. A seguir, o til (~) será usado para indicar propriedades simplificadas, e o circunflexo (^) para indicar propriedades molares. Este apêndice tem por objetivo apresentar as equações necessárias para o cálculo do equilíbrio de fases utilizando a equação PC-SAFT. Especificamente, estão apresentados o fator de compressibilidade Z, o coeficiente de fugacidade do componente *i* na mistura, ϕ_i , e a entalpia residual molar \hat{h}^{res} da mistura. Para facilitar a entendimento, algumas equações apresentadas anteriormente serão repetidas aqui.

As equações apresentadas neste apêndice omitem o termo de associação do modelo PC-SAFT, uma vez que ele não é necessário na descrição de nenhum dos sistemas estudados neste trabalho. Mais detalhes do modelo PC-SAFT e suas equações podem ser encontrados em Gross e Sadowsky (2001).

A.2. Energia Livre de Helmholtz

A energia livre de Helmholtz residual pode ser dada como:

$$\tilde{a}^{res} = \frac{A^{res}}{N \cdot k \cdot T} \tag{A.1}$$

Ao mesmo tempo, uma forma de escrevê-la em termos molares, \hat{a}^{res} , é:

$$\tilde{a}^{res} = \frac{\hat{a}^{res}}{R \cdot T} \tag{A.2}$$

onde N é o número total de moléculas, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e R é a constante universal dos gases.

A energia livre de Helmholtz residual consiste de uma contribuição de referência de cadeia rígida (forças de repulsão) e de uma contribuição de dispersão (forças de atração). Assim, a equação PC-SAFT pode ser expressa como:

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} \tag{A.3}$$

A.2.1. Contribuição de Referência de Cadeia Rígida

A contribuição de referência de cadeia rígida é dada por:

$$\widetilde{a}^{hc} = \overline{m} \cdot \widetilde{a}^{hs} - \sum_{i} x_{i} \cdot (m_{i} - 1) \cdot \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii})$$
(A.4)

onde \overline{m} é o número de segmentos médio na mistura:

$$\overline{m} = \sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot m_i \tag{A.5}$$

A energia livre de Helmholtz de um fluido de esfera rígida é dada por:

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \cdot \left[\frac{3 \cdot \zeta_1 \cdot \zeta_2}{(1 - \zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3 \cdot (1 - \zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^{32}} - \zeta_0 \right) \cdot \ln(1 - \zeta_3) \right]$$
(A.6)

Para misturas, o termo de esferas rígidas, \tilde{a}^{hs} , é dado pela função de distribuição radial para fluidos de esferas rígidas, desenvolvida por Mansoori *et al.* (1971):

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \left(\frac{d_i \cdot d_j}{d_i + d_j}\right) \cdot \frac{3 \cdot \zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i \cdot d_j}{d_i + d_j}\right)^2 \cdot \frac{2 \cdot \zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3}$$
(A.7)

A Eq. (A.7) para segmentos iguais torna-se:

$$g_{ii}(d_{ii})^{seg} \approx g_{ii}(d_{ii})^{hs} = \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \frac{3 \cdot d_{ii}}{2} \cdot \frac{3 \cdot \zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + 2 \cdot \left[\frac{d_{ii}}{2}\right]^2 \cdot \frac{2 \cdot \zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3}$$
(A.8)

onde o termo ζ é definido como:

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \cdot \rho \cdot \sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot m_i \cdot d_i^n \qquad n \in \{0, 1, 2, 3\}$$
(A.9)

onde x_i é a fração molar do componente *i*, m_i é o número de segmentos por molécula *i*, ρ é a densidade molar da cadeia de moléculas e d_{ii} é o diâmetro efetivo, dependente da temperatura, do componente *i*. Tal dependência de *d* com a temperatura é calculada baseada no procedimento desenvolvido por Barker e Henderson (1967), conforme a Eq. (A.10):

$$d(T) = \int_{0}^{\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{k \cdot T}\right) \right] \cdot dr$$
(A.10)

onde u(r) é o potencial intermolecular. Chen e Kreglewski (1977) resolveram a equação integral de Barker-Henderson utilizando o potencial intermolecular definido na Eq. (A.11) e obtiveram a Eq. (A.12):

$$u(i) = \begin{cases} \infty, & r < (\sigma - s_1) \\ 3 \cdot \varepsilon, & (\sigma - s_1) \le r < \sigma \\ -\varepsilon, & \sigma \le r < \lambda \cdot \sigma \\ 0, & r > \lambda \cdot \sigma \end{cases}$$
(A.11)
$$d_i(T) = \sigma_i \cdot \left[1 - C \cdot \exp\left(\frac{-3 \cdot \varepsilon}{k \cdot T}\right) \right]$$
(A.12)

onde r é a distância radial entre 2 segmentos, σ é o diâmetro do segmento (independente da temperatura), ε é a profundidade do poço (parâmetro de interação entre os segmentos de esferas rígidas, específico para cada componente, e independente da temperatura) e λ é a largura reduzida do poço, sendo segundo Chen e Kreglewski (1977) a constante de integração $C = s_1/\sigma = 0.12$.

A.2.2. Contribuição de Dispersão

O termo de dispersão proposto é expresso como o somatório de uma série de contribuições truncada no segundo termo para a teoria PC-SAFT. Assim, a contribuição da perturbação para a energia livre de Helmholtz é dada como a soma de contribuições de primeira e segunda ordens, conforme a Eq. (A.13) (Gross e Sadowski, 2000):

$$\frac{A^{disp}}{N \cdot k \cdot T} = \frac{A_1}{N \cdot k \cdot T} + \frac{A_2}{N \cdot k \cdot T}$$
(A.13)

onde A_1 é o termo de perturbação de primeira ordem e A_2 é o termo de perturbação de segunda ordem para a energia livre de Helmholtz, respectivamente.

Barker e Henderson (1967) desenvolveram sua teoria para moléculas esféricas. Esta teoria pode ser estendida para moléculas constituídas de cadeias, considerando que cada segmento de uma cadeia tem a forma esférica. A interação total entre duas moléculas constituídas por cadeias, na teoria da perturbação, é então dada pela soma de todas as interações individuais segmento-segmento. Esta teoria faz uso de uma função de distribuição radial média dos segmentos, e assim trata os segmentos de uma cadeia como indistinguíveis. Dentro deste conceito, uma aplicação rigorosa da teoria da perturbação para misturas é, em princípio, possível. A equação de estado pode ser facilmente estendida para misturas aplicando as regras de mistura de um fluido. Comparações com dados de simulação para misturas de cadeias curtas mostraram que a estrutura de cadeia não introduz erro adicional significativo para a regra de mistura de um fluido. Aplicando as regras de mistura de um fluido aos termos de dispersão tem-se:

$$\tilde{a}^{disp} = -2 \cdot \pi \cdot \rho \cdot I_1(\eta, \overline{m}) \cdot \overline{m^2 \cdot \varepsilon \cdot \sigma^3} - \pi \cdot \rho \cdot C_1 \cdot I_2(\eta, \overline{m}) \cdot \overline{m^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma^3}$$
(A.14)

onde as séries de potências I_1 e I_2 podem ser calculadas por meio do número médio de segmentos *m* da mistura e o termo C_1 é definido como:

$$C_{1} = \left(1 + Z^{hc} + \rho \cdot \frac{\partial \left[Z^{hc}\right]}{\partial \rho}\right)^{-1}$$

$$= \left(1 + \overline{m} \cdot \frac{8 \cdot \eta - 2 \cdot \eta^{2}}{\left(1 - \eta\right)^{4}} + \left(1 - \overline{m}\right) \cdot \frac{20 \cdot \eta - 27 \cdot \eta^{2} + 12 \cdot \eta^{3} - 2 \cdot \eta^{4}}{\left[\left(1 - \eta\right) \cdot \left(2 - \eta\right)\right]^{2}}\right)^{-1}$$
(A.15)

Foram introduzidos outros termos, para fins de organização da equação, como se segue nas Eqs. (A.16) e (A.17):

$$\overline{m^2 \cdot \varepsilon \cdot \sigma^3} = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i \cdot m_i \cdot x_j \cdot m_j \cdot \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{k \cdot T}\right) \cdot \sigma_{ij}^3$$
(A.16)

$$\overline{m^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma^3} = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i \cdot m_i \cdot x_j \cdot m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{k \cdot T}\right)^2 \cdot \sigma_{ij}^3$$
(A.17)

Uma regra de mistura convencional foi aplicada para a determinação dos parâmetros para um par de segmentos desconhecidos:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} \cdot \left(\sigma_{ii} + \sigma_{jj} \right) \tag{A.18}$$

$$\varepsilon_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot \sqrt{\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj}}$$
(A.19)

Conforme proposto por Gross e Sadowski (2001), as integrais da teoria da perturbação são moderadamente dependentes da temperatura, e por isso essa dependência foi negligenciada. Assim estas integrais podem ser descritas por uma série simples na densidade, conforme as Eqs. (A.20) e (A.21):

$$I_1(\eta, \overline{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\overline{m}) \cdot \eta^i$$
(A.20)

$$I_2(\eta, \overline{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\overline{m}) \cdot \eta^i$$
(A.21)

onde $a_i(m)$ e $b_i(m)$ são os coeficientes das séries de potência na densidade. Gross e Sadowski (2001) verificaram que a dependência de cada coeficiente da série de potências do número de segmento pode ser descrita pela correlação proposta por Liu e Hu (1996) [Eqs. (A.22)- (A.23)]:

$$a_{i}(\overline{m}) = a_{oi} + \frac{\overline{m} - 1}{\overline{m}} \cdot a_{1i} + \frac{\overline{m} - 1}{\overline{m}} \cdot \frac{\overline{m} - 2}{\overline{m}} \cdot a_{2i}$$
(A.22)

$$b_i(\overline{m}) = b_{oi} + \frac{\overline{m} - 1}{\overline{m}} \cdot b_{1i} + \frac{\overline{m} - 1}{\overline{m}} \cdot \frac{\overline{m} - 2}{\overline{m}} \cdot b_{2i}$$
(A.23)

As constantes universais do modelo, a_{0i} , a_{1i} , a_{2i} , b_{0i} , b_{1i} e b_{2i} , são apresentadas na Tabela A.1.

Tabela A.1. Constantes para as integrais - Equação de Estado PC-SAFT

i	<i>a</i> _{0i}	<i>a</i> _{1<i>i</i>}	<i>a</i> _{2<i>i</i>}	b_{0i}	b _{1i}	b_{2i}
0	0,91056314452	-0,30840169183	-0,09061483510	0,72409469413	-0,57554980753	0,09768831158
1	0,63612814495	0,18605311592	0,45278428064	2,23827918609	0,69950955214	-0,25575749816
2	2,68613478914	-2,50300472587	0,59627007280	-4,00258494846	3,89256733895	-9,15585615297
3	-26,5473624915	21,4197936297	-1,72418291312	-21,0035768149	-17,2154716478	20,6420759744
4	97,7592087835	-65,2558853304	-4,13021125312	26,8556413627	192,672264465	-38,8044300521
5	-159,591540866	83,3186804809	13,7766318697	206,551338407	-161,826461649	93,6267740770
6	91,2977740839	-33,7469229297	-8,67284703680	-355,602356122	-165,207693456	-29,6669055852

A.3. Pressão

A pressão pode ser calculada, em unidade de $Pa = N/m^2$, através da aplicação da seguinte relação:

$$P = Z \cdot k \cdot T \cdot \rho \cdot \left(10^{10} \cdot \frac{A}{m}\right)^3 \tag{A.24}$$

onde equações para o fator de compressibilidade podem ser desenvolvidas usando a seguinte relação termodinâmica:

$$Z = 1 + \eta \cdot \left(\frac{\partial \left[a\right]}{\partial \eta}\right]_{T,xi}$$
(A.25)

Das Eqs. (A.25) e (A.3), tem-se:

$$Z^{res} = Z^{hc} + Z^{disp} \tag{A.26}$$

A.3.1. Contribuição de Referência de Cadeia Rígida

A contribuição de cadeia rígida residual para o fator de compressibilidade é dada por:

$$Z^{hc} = \overline{m} \cdot Z^{hs} - \sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot (m_i - 1) \cdot \frac{1}{g_{ii}^{hs}} \cdot \rho \cdot \frac{\partial (g_{ii}^{hs})}{\partial \rho}$$
(A.27)

onde Z^{hs} é a contribuição residual de esfera rígida, dada por:

$$Z^{hs} = \frac{\zeta_3}{(1-\zeta_3)} + \frac{3 \cdot \zeta_1 \cdot \zeta_2}{\zeta_0 \cdot (1-\zeta_3)^2} + \frac{3 \cdot \zeta_2^3 - \zeta_3 \cdot \zeta_2^3}{\zeta_0 \cdot (1-\zeta_3)^3}$$
(A.28)

$$\rho \cdot \frac{\partial (g_{ij}^{ns})}{\partial \rho} = \frac{\zeta_3}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i \cdot d_j}{d_i + d_j}\right) \cdot \left(\frac{3 \cdot \zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6 \cdot \zeta_2 \cdot \zeta_3}{(1-\zeta_3)^3}\right) + \left(\frac{d_i \cdot d_j}{d_i + d_j}\right)^2 \cdot \left(\frac{4 \cdot \zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6 \cdot \zeta_2^2 \cdot \zeta_3}{(1-\zeta_3)^4}\right)$$
(A.29)

A.3.2. Contribuição de Dispersão

A contribuição de dispersão para o fator de compressibilidade pode ser escrita como:

$$Z^{disp} = -2 \cdot \pi \cdot \rho \cdot \frac{\partial (\eta I_1)}{\partial \eta} \cdot \left(\overline{m^2 \cdot \varepsilon \cdot \sigma^3}\right) -\pi \cdot \rho \cdot \overline{m} \cdot \left[C_1 \cdot \frac{\partial (\eta I_2)}{\partial \eta} + C_2 \cdot \eta \cdot I_2\right] \cdot \left(\overline{m^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma^3}\right)$$
(A.30)

onde:

$$\frac{\partial [\eta I_1]}{\partial \eta} = \sum_{i=0}^{6} a_i (\overline{m}) \cdot (i+1) \cdot \eta^i$$
(A.31)

$$\frac{\partial [\eta I_2]}{\partial \eta} = \sum_{i=0}^{6} b_i(\overline{m}) \cdot (i+1) \cdot \eta^i$$
(A.32)

e C_2 é definido como:

$$C_{2} = \frac{\partial C_{1}}{\partial \eta} = -C_{1}^{2} \cdot \left(\overline{m} \frac{-4 \cdot \eta^{2} + 20 \cdot \eta + 8}{\left(1 - \eta\right)^{5}} + \left(1 - \overline{m}\right) \cdot \frac{2 \cdot \eta^{3} + 12 \cdot \eta^{2} - 48 \cdot \eta + 40}{\left[\left(1 - \eta\right) \cdot \left(2 - \eta\right)\right]^{3}} \right)$$
(A.33)

A.4. Coeficiente de Fugacidade

O coeficiente de fugacidade pode ser correlacionado com o potencial químico residual de acordo com:

$$\ln \phi_k = \frac{\mu_k^{res}(T, v)}{k \cdot T} - \ln Z \tag{A.34}$$

O potencial químico pode ser obtido como:

$$\frac{\mu_k^{res}(T,v)}{k \cdot T} = \tilde{a}^{res} + (Z-1) + \left(\frac{\partial \left[\tilde{a}^{res}\right]}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,xi\neq k} - \sum_{j=1}^{nc} \left[x_j \cdot \left(\frac{\partial \left[\tilde{a}^{res}\right]}{\partial x_j}\right)_{T,\rho,xi\neq j}\right]$$
(A.35)

A partir da Eq. (A.3) tem-se:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_i}\right)_{T,\rho,xj\neq k} = \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial x_i}\right)_{T,\rho,xj\neq k} + \left(\frac{\partial \tilde{a}^{disp}}{\partial x_i}\right)_{T,\rho,xj\neq k}$$
(A.36)

Por conveniência, pode-se representar as derivadas da Eq. (A.9) com a fração molar como:

$$\zeta_{n,xk} = \left(\frac{\partial \zeta_{n,xk}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,xj\neq k} = \frac{\pi}{6} \cdot \rho \cdot m_k \cdot d_k^n \qquad n \in \{0,1,2,3\}$$
(A.37)

A.4.1. Contribuição de Referência de Cadeia Rígida

A contribuição de referência de cadeia rígida é dada por:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,xj\neq k} = m_k \cdot \tilde{a}^{hs} + \overline{m} \cdot \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,xj\neq k} - \sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot (m_i - 1) \cdot \frac{1}{g_{ii}^{hs}} \cdot \left(\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,xj\neq k}$$
(A.38)

onde:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_{k}} \end{pmatrix}_{T,\rho,xj\neq k} = -\frac{\zeta_{0,xk}}{\zeta_{0}} \cdot \tilde{a}^{hs}$$

$$+ \frac{1}{\zeta_{0}} \cdot \left[\frac{3 \cdot (\zeta_{1,xk} \cdot \zeta_{2} + \zeta_{1} \cdot \zeta_{2,xk})}{(1-\zeta_{3})} + \frac{3 \cdot \zeta_{1} \cdot \zeta_{2} \cdot \zeta_{3,xk}}{(1-\zeta_{3})^{2}} + \frac{3 \cdot \zeta_{1} \cdot \zeta_{2} \cdot \zeta_{3,xk}}{(1-\zeta_{3})^{2}} + \frac{3 \cdot \zeta_{1} \cdot \zeta_{2} \cdot \zeta_{3,xk}}{\zeta_{3}^{3}} + \left(\frac{3 \cdot \zeta_{2}^{2} \cdot \zeta_{2,xk}}{\zeta_{3}^{3}} + \frac{\zeta_{3}^{2} \cdot \zeta_{3,xk}}{\zeta_{3}^{3}} - \zeta_{0,xk} \right) \cdot \ln (1-\zeta_{3}) + \left(\zeta_{0} - \frac{\zeta_{2}^{3}}{\zeta_{3}^{2}} \right) \cdot \frac{\zeta_{3,xk}}{(1-\zeta_{3})} \right]$$

$$\left(\frac{\partial g_{ij}^{hs}}{\partial x_{k}} \right)_{T,\rho,xj\neq k} = \frac{\zeta_{3,xk}}{(1-\zeta_{3})^{2}} + \left(\frac{d_{i} \cdot d_{j}}{d_{i} + d_{j}} \right) \cdot \left(\frac{3 \cdot \zeta_{2,xk}}{(1-\zeta_{3})^{2}} + \frac{6 \cdot \zeta_{2} \cdot \zeta_{3,xk}}{(1-\zeta_{3})^{3}} \right)$$

$$+ \left(\frac{d_{i} \cdot d_{j}}{d_{i} + d_{j}} \right)^{2} \cdot \left(\frac{4 \cdot \zeta_{2} \cdot \zeta_{2,xk}}{(1-\zeta_{3})^{3}} + \frac{6 \cdot \zeta_{2}^{2} \cdot \zeta_{3,xk}}{(1-\zeta_{3})^{4}} \right)$$

$$(A.40)$$

A.4.2. Contribuição de Dispersão

A contribuição de dispersão é dada por:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{disp}}{\partial x_{k}}\right)_{T,\rho,xj\neq k} = -2 \cdot \pi \cdot \rho \cdot \left[I_{1,xk} \cdot \overline{m^{2} \cdot \varepsilon \cdot \sigma^{3}} + I_{1} \cdot \left(\overline{m^{2} \cdot \varepsilon \cdot \sigma^{3}}\right)_{xk}\right]
-\pi \cdot \rho \cdot \left\{\left[m_{k} \cdot C_{1} \cdot I_{2} + \overline{m} \cdot C_{1,xk} \cdot I_{2} + \overline{m} \cdot C_{1} \cdot I_{2,xk}\right] \cdot \left[\overline{m^{2} \cdot \varepsilon^{2} \cdot \sigma^{3}} + \overline{m} \cdot C_{1} \cdot I_{2} \left(\overline{m^{2} \cdot \varepsilon^{2} \cdot \sigma^{3}}\right)_{xk}\right]\right\}$$
(A.41)

onde:

$$\left(\overline{m^2 \cdot \varepsilon \cdot \sigma^3}\right)_{xk} = \frac{\partial \left(\overline{m^2 \cdot \varepsilon \cdot \sigma^3}\right)}{\partial x_k} = 2 \cdot m_k \cdot \sum_{j=1}^{nc} x_j \cdot m_j \cdot \left(\frac{\varepsilon_{kj}}{k \cdot T}\right) \cdot \sigma_{kj}^3$$
(A.42)

$$\left(\overline{m^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma^3}\right)_{xk} = \frac{\partial \left(\overline{m^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma^3}\right)}{\partial x_k} = 2 \cdot m_k \cdot \sum_{j=1}^{nc} x_j \cdot m_j \cdot \left(\frac{\varepsilon_{kj}}{k \cdot T}\right)^2 \cdot \sigma_{kj}^3$$
(A.43)

$$C_{1,xk} = \frac{\partial C_1}{\partial x_K} = C_2 \cdot \zeta_{3,xk} - C_1^2 \cdot \left\{ m_k \cdot \frac{8 \cdot \eta - 2 \cdot \eta^2}{(1 - \eta)^4} - m_k \cdot \frac{20 \cdot \eta - 27 \cdot \eta^2 + 12 \cdot \eta^3 - 2 \cdot \eta^4}{[(1 - \eta) \cdot (2 - \eta)]^2} \right\}$$
(A.44)

$$I_{1,xk} = \frac{\partial (I_1)}{\partial x_K} = \sum_{i=0}^{6} \left[a_i \left(\overline{m} \right) \cdot i \cdot \zeta_{3,xk} \cdot \eta^{i-1} + a_{i,xk} \cdot \eta^i \right]$$
(A.45)

$$I_{2,xk} = \frac{\partial (I_2)}{\partial x_K} = \sum_{i=0}^{6} \left[b_i(\overline{m}) \cdot i \cdot \zeta_{3,xk} \cdot \eta^{i-1} + b_{i,xk} \cdot \eta^i \right]$$
(A.46)

$$a_{i,xk} = \frac{\partial(a_i)}{\partial x_k} = \frac{m_k}{\overline{m}^2} \cdot a_{1i} + \frac{m_k}{\overline{m}^2} \cdot \left(3 - \frac{4}{\overline{m}}\right) \cdot a_{2i}$$
(A.47)

$$b_{i,xk} = \frac{\partial(b_i)}{\partial x_K} = \frac{m_k}{\overline{m}^2} \cdot b_{1i} + \frac{m_k}{\overline{m}^2} \cdot \left(3 - \frac{4}{\overline{m}}\right) \cdot b_{2i}$$
(A.48)

A.5. Derivada Parcial da Pressão em Relação à Massa Específica

O método de Topliss requer a utilização da primeira derivada da pressão em relação à massa específica. Uma vez que tais equações não foram encontradas na literatura, elas foram desenvolvidas, e serão apresentadas a seguir:

$$P = \rho \cdot Z \cdot k \cdot T \tag{A.49}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T,x} = k \cdot T \cdot \left[Z + \rho \cdot \frac{\partial Z}{\partial \rho}\right]$$
(A.50)

onde:

$$Z = Z^{id} + \left(\overline{m} \cdot Z^{hs} + Z^{chain}\right) + Z^{disp}$$
(A.51)

Assim:

$$\rho \frac{\partial Z}{\partial \rho} = \rho \cdot \frac{\partial Z}{\partial \rho}^{id} + \left(\rho \cdot \overline{m} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \rho}^{hs} + \rho \cdot \frac{\partial Z}{\partial \rho}^{chain}\right) + \rho \cdot \frac{\partial Z}{\partial \rho}^{disp}$$
(A.52)

A.5.1. Contribuição de Gás Ideal

A contribuição de gás ideal é nula:

$$\rho \cdot \frac{\partial Z^{id}}{\partial \rho} = 0 \tag{A.53}$$

A.5.2. Contribuição de Esfera Rígida

A contribuição de esfera rígida é dada por:

$$\psi_n = \sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot m_i \cdot d_i^n \qquad n \in \{0, 1, 2, 3\}$$
(A.54)

$$\rho \overline{m} \frac{\partial Z^{hs}}{\partial \rho} = -\overline{m} Z^{hs} + \frac{\psi_0 \zeta_3}{1 - \zeta_3} + \frac{3\psi_1 \zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + \psi_2 \cdot \left[\frac{3\zeta_1}{(1 - \zeta_3)^2} + \frac{9\zeta_2^2 - 3\zeta_3 \zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3} \right] + \psi_3 \cdot \left[\frac{\zeta_0}{(1 - \zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_1 \zeta_2 - \zeta_2^3}{(1 - \zeta_3)^3} + \frac{9\zeta_2^3 - 3\zeta_3 \zeta_2^3}{(1 - \zeta_3)^4} \right]$$
(A.55)

A.5.3. Contribuição de Cadeia

A contribuição de cadeia é dada por:

$$\rho \cdot \frac{\partial Z}{\partial \rho}^{chain} = \sum_{i=1}^{nc} x_i \left(1 - m_i\right) \left\{ \frac{1}{g_{ii}^{hs}} \left[\rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} + \rho^2 \frac{\partial^2 g_{ii}^{hs}}{\partial \rho^2} \right] - \left(\rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} \right)^2 \left(\frac{1}{g_{ii}^{hs}} \right)^2 \right\}$$
(A.56)

$$\rho^{2} \frac{\partial^{2} g_{ij}^{hs}}{\partial \rho^{2}} = \frac{\zeta_{3}^{2}}{(1-\zeta_{3})^{3}} + 3 \left(\frac{d_{i} \cdot d_{j}}{d_{i} + d_{j}} \right) \left(\frac{4\zeta_{2} \cdot \zeta_{3}}{(1-\zeta_{3})^{3}} + \frac{6\zeta_{2}\zeta_{3}^{2}}{(1-\zeta_{3})^{4}} \right) + 4 \left(\frac{d_{i} \cdot d_{j}}{d_{i} + d_{j}} \right)^{2} \left(\frac{\zeta_{2}^{2}}{(1-\zeta_{3})^{3}} + \frac{6\zeta_{3}\zeta_{2}^{2}}{(1-\zeta_{3})^{4}} + \frac{6\zeta_{2}^{2}\zeta_{3}^{2}}{(1-\zeta_{3})^{5}} \right)$$
(A.57)

A.5.4. Contribuição de Dispersão

Sendo o termo de dispersão do fator de compressibilidade, Z^{disp} , dado pela Eq. (A.30), ele pode ser rescrito de acordo com as expressões das Eqs. (A.58)-(A.60).

$$Z^{disp} = Z_1^{disp} + Z_2^{disp} \tag{A.58}$$

$$Z_1^{disp} = -2\pi\rho \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3}$$
(A.59)

$$Z_{2}^{disp} = -\pi\rho \overline{m} \left[C_{1} \frac{\partial(\eta I_{2})}{\partial \eta} + C_{2} \eta I_{2} \right] \cdot \overline{m^{2} \varepsilon^{2} \sigma^{3}}$$
(A.60)

$$\rho \frac{\partial Z}{\partial \rho}^{disp} = \rho \frac{\partial Z_1^{disp}}{\partial \rho} + \rho \frac{\partial Z_2^{disp}}{\partial \rho}$$
(A.61)

Derivando a expressão da Eq. (A.59) em relação a ρ , tem-se:

$$\rho \frac{\partial Z_1^{disp}}{\partial \rho} = -2\pi\rho \cdot \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} \left[\frac{\partial (\eta I_1)}{\partial \eta} + \sum_{j=0}^6 a_j (\overline{m}) (j+1) j \eta^j \right]$$
(A.62)

Derivando a expressão da Eq. (A.60) em relação a ρ , tem-se:

$$\rho \cdot \frac{\partial Z_2^{disp}}{\partial \rho} = \rho \cdot \frac{\partial E}{\partial \rho} \cdot \left(F + G\right) \cdot H + E \cdot H \cdot \left(\rho \cdot \frac{\partial F}{\partial \rho} + \rho \cdot \frac{\partial G}{\partial \rho}\right)$$
(A.63)

onde:

$$E = -\rho \cdot \pi \cdot \overline{m} \tag{A.64}$$

$$F = C_1 \cdot \frac{\partial(\eta \cdot I_2)}{\partial \eta}$$
(A.65)

$$G = C_2 \cdot \eta \cdot I_2 \tag{A.66}$$

$$H = \overline{m^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma^3} \tag{A.67}$$

Logo, fazendo as derivadas das Eqs. (A.64)-(A.67) em relação a ρ , tem-se:

$$\rho \cdot \frac{\partial E}{\partial \rho} = -\rho \cdot \pi \cdot \overline{m} \tag{A.68}$$

$$\rho \cdot \frac{\partial F}{\partial \rho} = \rho \cdot \frac{\partial C_1}{\partial \rho} \cdot \frac{\partial (\eta \cdot I_2)}{\partial \eta} + \rho \cdot C_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\frac{\partial (\eta \cdot I_2)}{\partial \eta} \right] =$$

$$C_2 \cdot \eta \cdot \frac{\partial (\eta \cdot I_2)}{\partial \eta} + C_1 \cdot \sum_{j=0}^{6} b_j \left(\overline{m} \right) \cdot (j+1) j \cdot \eta^j$$
(A.69)

$$\rho \cdot \frac{\partial G}{\partial \rho} = \rho \cdot \frac{\partial C_2}{\partial \rho} \eta \cdot I_2 + C_2 \cdot \rho \cdot \frac{\partial \eta}{\partial \rho} \cdot I_2 + C_2 \cdot \eta \cdot \rho \cdot \frac{\partial I_2}{\partial \rho} =$$

$$\eta^2 \cdot I_2 \cdot C_3 + C_2 \cdot \eta \cdot I_2 + C_2 \cdot \eta \cdot \left[\sum_{j=0}^6 b_j \left(\overline{m}\right) \cdot j \cdot \eta^j\right]$$
(A.70)

onde:

$$C_{3} = \frac{\partial C_{2}}{\partial \eta} = \frac{\partial^{2} C_{1}}{\partial \eta^{2}} = -2C_{1}C_{2}C_{4} - C_{1}^{2}C_{5}$$
(A.71)

$$C_{4} = \overline{m} \cdot \frac{-4 \cdot \eta^{2} + 20 \cdot \eta + 8}{(1 - \eta)^{5}} + (1 - \overline{m}) \cdot \frac{2 \cdot \eta^{3} + 12 \cdot \eta^{2} - 48 \cdot \eta + 40}{\left[(1 - \eta) \cdot (2 - \eta)\right]^{3}}$$
(A.72)

$$C_{5} = \frac{\partial C_{4}}{\partial \eta} = \overline{m} \cdot \left[\frac{-12 \cdot \eta^{2} + 72 \cdot \eta + 60}{(1 - \eta)^{6}} \right]$$

$$+ (1 - \overline{m}) \cdot \left\{ \frac{-6 \cdot \eta^{4} - 48 \cdot \eta^{3} + 288 \cdot \eta^{2} - 480 \cdot \eta + 264}{\left[(1 - \eta) \cdot (2 - \eta)\right]^{4}} \right\}$$
(A.73)

A.6. Entalpa Residual

A entalpia molar residual, \hat{h}^{res} , é obtida através da derivada da energia livre de Helmholtz com relação à temperatura, conforme a Eq. (A.74):

$$\frac{\hat{h}^{res}}{RT} = -T \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial T} \right)_{P,x_i} + Z - 1$$
(A.74)

onde o termo $\left(\frac{\partial \widetilde{a}^{res}}{\partial T}\right)_{P,x_i}$ é dado pela soma das contribuições de cadeia rígida e dispersão, conforme a Eq. (A.75).

$$\left(\frac{\partial \widetilde{a}^{res}}{\partial T}\right)_{P,x_i} = \left(\frac{\partial \widetilde{a}^{hc}}{\partial T}\right)_{P,x_i} + \left(\frac{\partial \widetilde{a}^{disp}}{\partial T}\right)_{P,x_i}$$
(A.75)

Cada um dos termos será mostrado a seguir.

A.6.1. Contribuição de Referência para Cadeia Rígida

A contribuição de referência para cadeia rígida é dada por:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial T}\right)_{P,x_i} = \overline{m}\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial T}\right)_{P,x_i} - \sum_{i=1}^n x_i \left(m_i - 1\right) \frac{1}{g_{ii}^{hs}} \left(\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial T}\right)_{P,x_i}$$
(A.76)

$$\left(\frac{\partial \widetilde{a}^{hs}}{\partial T}\right)_{P,x_{i}} = \frac{1}{\zeta_{0}} \begin{bmatrix} \frac{3(\zeta_{1,T}\zeta_{2} + \zeta_{1}\zeta_{2,T})}{1 - \zeta_{3,T}} + \frac{3\zeta_{1}\zeta_{2}\zeta_{3,T}}{(1 - \zeta_{3})^{2}} + \frac{3\zeta_{2}^{2}\zeta_{2,T}}{\zeta_{3}(1 - \zeta_{3})^{2}} + \frac{\zeta_{2}^{3}\zeta_{3,T}(3\zeta_{3} - 1)}{\zeta_{3}^{2}(1 - \zeta_{3})^{3}} + \left(\frac{3\zeta_{2}^{2}\zeta_{2,T} \cdot \zeta_{3} - 2\zeta_{2}^{3}\zeta_{3,T}}{\zeta_{3}^{3}}\right) \cdot \\ \ln(1 - \zeta_{3}) + \left(\zeta_{0} - \frac{\zeta_{2}^{3}}{\zeta_{3}^{2}}\right) \frac{\zeta_{3,T}}{1 - \zeta_{3}} \end{bmatrix}$$
(A.77)

onde os termos $d_{i,T}$ e $\zeta_{n,T}$ são as abreviações das derivadas $\frac{\partial d_i(T)}{\partial T}$ e $\frac{\partial \zeta_n}{\partial T}$, apresentadas nas Eqs. (A.78) e (A.79):

$$d_{i,T} = \frac{\partial d_i(T)}{\partial T} = \sigma_i \left(3 \frac{\varepsilon_i}{k \cdot T^2} \right) \left[-0.12 \exp\left(-3 \frac{\varepsilon_i}{k \cdot T} \right) \right]$$
(A.78)

$$\zeta_{n,T} = \frac{\partial \zeta_n}{\partial T} = \frac{\pi}{6} \rho \sum_{i=0}^n x_i m_i n d_{i,T} (d_i)^{i-1} \qquad n \in \{1,2,3\}$$
(A.79)

A Eq. (A.81) requer a avaliação apenas do par i-i para a derivada da distribuição radial com relação à temperatura. Para simplificar pode-se utilizar a seguinte expressão:

$$\frac{1}{2} \cdot d_i = \left(\frac{d_i \cdot d_i}{d_i + d_i}\right) \tag{A.80}$$

Logo a derivada da distribuição radial g_{ii}^{hs} em relação à temperatura é dada por:

$$\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial T} = \frac{\zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{1}{2}d_{i,T}\right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{1}{2}d_i\right) \left(\frac{3\zeta_{2,T}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_2 \cdot \zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)^3}\right) + \\
+ \left(\frac{1}{2}d_id_{i,T}\right) \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} + \left(\frac{1}{2}d_i\right)^2 \frac{4\zeta_2\zeta_{2,T}}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2^2\zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)^4}$$
(A.81)

A.6.2. Contribuição do Termo de Dispersão

A contribuição do termo de dispersão é dada por:

$$\left(\frac{\partial \widetilde{a}^{disp}}{\partial T}\right)_{P,x_{i}} = -2\pi\rho \left(\frac{\partial I_{1}}{\partial T} - \frac{\partial I_{2}}{\partial T}\right) \cdot \overline{m^{2}\varepsilon\sigma^{3}} - \\
-\pi\rho\overline{m} \left[I_{2}\frac{\partial C_{1}}{\partial T} + C_{1}\frac{\partial I_{2}}{\partial T} - 2C_{1}\frac{I_{2}}{T}\right] \cdot \overline{m^{2}\varepsilon^{2}\sigma^{3}} \tag{A.82}$$

onde:

$$\frac{\partial I_1}{\partial T} = \sum_{i=0}^6 a_i(\overline{m}) \cdot i \cdot \zeta_{3,T} \cdot \eta^{i-1}$$
(A.83)

$$\frac{\partial I_2}{\partial T} = \sum_{i=0}^6 b_i(\overline{m}) \cdot i \cdot \zeta_{3,T} \cdot \eta^{i-1}$$
(A.84)

$$\frac{\partial C_1}{\partial T} = \zeta_{3,T} \cdot C_2 \tag{A.85}$$

A.7.Conclusões

Foram apresentadas as principais equações do modelo PC-SAFT necessárias para o cálculo de coeficiente de fugacidade e entalpia. A maioria das expressões apresentadas aqui podem ser enconrtadas no trabalho original publicado por Gross e Sadowski (2001), contudo também foram apresentadas algumas expressões necessárias para implementações numéricas.

As expressões apresentadas neste apêndice são aplicadas a moléculas comuns e homopolímeros. A sua aplicação a copolímeros demanda algumas modificações de forma a contabiliar a forma e quantidade de monômero e comonômero no copolímero.

A.8. Conclusions

The main equations of the PC-SAFT model required for the calculation of fugacity coefficient and enthalpy were presented. Most of the expressions presented here can be found in the original paper published by Gross and Sadowski (2001), but also some expressions necessary for numerical implementations were presented.

The expressions given in this appendix are applied to common molecules and homopolymers. Its application to copolymers requires some modifications in order to account for the shape and amount of monomer and comonomer in the copolymer.

A.9. Referências

- Barker, J.A.; Henderson, D., Perturbed Theory and Equation of State for Fluids: The Square-Well Potential, *J. Chem Phys*, v. 47, p. 2856-2861, 1967.
- Chen, S.S.; Kreglewski, A., Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids. I. Pure Fluids, *Ber. Bunsen-Ges.*, v. 81, p. 1048-1052, 1977.
- Gross, J.; Sadowski, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 1244-1260, 2001.
- Gross, J.; Sadowski, G., Application of perturbed theory to hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains, *Fluid Phase Equilibria*, v. 168, p. 183-199, 2000.
- Liu, H.; Hu, Y., Molecular thermodynamic theory for polymer systems part II. Equation of state for chain fluids, *Fluid Phase Equilibria*, v. 122, p. 75-97, 1996.
- Mansoori, G.A.; Carnahan, N.F.; Starling, K.E.; Leland, T.W., Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres, *J. Chem. Phys.* v. 54, p. 1523-1525, 1971.

Apêndice B. Cinética de Polimerização de Etileno a Alta Pressão

Resumo

Como visto no Capítulo II, a modelagem de reatores de polimerização tem aspectos muito específicos, principalmente devido à alta complexidade do sistema provocada pelas interações macromoleculares e por sua cinética. Unindo-se a isso, a alta viscosidade e exotermicidade da reação requerem muitas vezes estudos detalhados relativos a aspectos de mistura e estabilidade do reator. No caso da polimerização de etileno via radical livre existe um grande número de fenômenos que tornam o seu estudo desafiante. A começar pela própria cinética de polimerização que, embora já esteja bastante detalhada, não tem seus parâmetros cinéticos bem estabelecidos na literatura, havendo uma grande divergência entre os pesquisadores, como mostrado no Capítulo II. Há ainda a dificuldade na precisão da medida de algumas propriedades do polímero (como a distribuição de peso molecular e o grau de ramificação), o que aumenta a incerteza dos parâmetros ajustados do modelo. Por fim há a escassez de dados experimentais disponíveis na literatura, devido principalmente aos altos custos dos reatores de bancada a alta pressão e ao sigilo de dados industriais. Neste contexto, o objetivo deste apêndice é apresentar alguns conceitos e modelos matemáticos sobre a polimerização de etileno a alta pressão, particularmente a sua cinética, incluído a cinética em duas fases.

Palavras-chave: Cinética de Polimerização; Alta Pressão; Modelo; Duas Fases.

Appendix B. High Pressure Ethylene Polymerization Kinetics

Abstract

As shown in Chapter II, the modeling of polymerization reactors has very specific aspects, mainly due to the high complexity of the system caused by the macromolecular interactions and their kinetics. Combined with this, the high viscosity and exothermicity of the reaction often require detailed studies on mixing and stability aspects of the reactor. In the case of free radical ethylene polymerization there are a great number of phenomena that make its study challenging. Beginning about the polymerization kinetics itself which although already detailed enough, it does not have its kinetic parameters well established in the literature. About it there is a great divergence between the researchers, as shown in Chapter II. There is also difficulty in measurement accuracy of some polymer properties (such as molecular weight distribution and degree of branching), which increases the uncertainty of the fitted parameters of the model. Finally, there is the scarcity of experimental data available in the literature, due mainly to the high costs of high pressure bench reactors and to the secrecy of industrial data. In this context, the purpose of this appendix is to present some concepts and mathematical models on the polymerization of ethylene at high pressure, particularly its kinetics, including the kinetics in two phases.

Keywords: Polymerization Kinetics;, High Pressure; Model; Two Phases.

B.1. Introdução

Uma das maiores dificuldades para o desenvolvimento de trabalhos fenomenológicos utilizando o mecanismo cinético da polimerização via radicais livres é, sem dúvida, a complexidade da validação dos modelos e mecanismos propostos. Tal complexidade se deve ao fato de estarem presentes no mecanismo diversas reações químicas ocorrendo simultaneamente, cujas taxas podem variar com a temperatura, pressão e com o meio reacional. Estimar as constantes cinéticas para ajuste das propriedades do produto fica ainda mais complexo, principalmente quando se trata de sistemas a altas pressões, pois é difícil e custosa a produção de dados em escala laboratorial, deixando os dados industriais como único recurso para ajuste do modelo.

A cinética de polimerização de etileno a altas pressões se dá via mecanismo de radical livre, que é uma reação de poliadição induzida por radicais formados por agentes ou iniciadores. As etapas da polimerização via radicais livres podem ser resumidas em:

- 1. Decomposição do iniciador: formação do radical ou centro ativo;
- Propagação: crescimento da cadeia via adição de moléculas de monômero aos centros ativos;
- Transferência de cadeia: transferência do centro ativo a uma outra molécula, que pode ser o monômero, o polímero, agentes de transferência, o solvente, iniciadores, entre outros;
- 4. Cisão: quebra de uma molécula de polímero;
- 5. Terminação: eliminação do centro ativo e formação da molécula de polímero.

A complexidade do modelo cinético da reação vai depender da aplicação a que o modelo de polimerização (modelo da fluidodinâmica do reator, esquema cinético, modelos de propriedades físico-químicas, entre outros) se propõe a descrever. Nas próximas seções, as diversas reações que podem servir de base do modelo cinético são mostradas no mecanismo de reação, onde I representa o iniciador, R o radical livre (ou

polímero vivo), *M* o monômero (etileno) e *P* o polímero morto. Ao final deste apêndice á abordada a questão da cinética de polimerização em duas fases.

B.2. Decomposição do Iniciador

A forma industrial mais comum de iniciação consiste na decomposição de um peróxido orgânico, que tem como consequência a formação de um radical livre inicial de tamanho unitário. Essa reação é representada na forma:

$$I \xrightarrow{kd} nR \tag{B.1}$$

onde n é o número de radicais formados por molécula de iniciador, geralmente 2 (radicais monofuncionais).

A formação do centro ativo, neste caso denominado de radical livre, é a primeira reação obrigatória num processo de polimerização via radical livre. Ela é a responsável pela iniciação da polimerização propriamente dita. A quantidade de polímero formado está diretamente ligada à quantidade de radicais gerados na decomposição do iniciador. Por outro lado, grande quantidade de radicais irá aumentar rapidamente o consumo do etileno, formando polímeros de baixo peso molecular. Industrialmente podem ser utilizados coquetéis de iniciadores ou iniciadores com diferentes tempos de meia-vida ao longo do reator. Essa estratégia é importante, pois o reator, seja autoclave ou tubular, possui grande gradiente de temperatura, que tem forte efeito na decomposição do iniciador.

Já é bem conhecida também a perda de eficiência do iniciador no processo reacional, eficiência esta que é mensurada através da quantidade de radicais formados em relação à quantidade de iniciador utilizado. Essa perda ocorre por conta da diminuição da temperatura reacional, degradação incompleta do iniciador devido ao baixo tempo de residência e reações laterais que formam espécies não reativas. Para fins de modelagem, já está bem estabelecido na literatura a utilização o parâmetro f (variando de 0 a 1) para representar a eficiência da decomposição do iniciador.

Informações adicionais podem ser encontradas em Caliane (2005), que apresenta uma breve revisão sobre os iniciadores a base de peróxidos orgânicos.

B.3. Propagação

Na polimerização, a propagação (ou crescimento da cadeia propriamente dito) é representada pela adição de monômero à cadeia em crescimento. A cadeia polimérica inicia o seu crescimento após o monômero ser atacado pelo radical, denominada de reação de iniciação [Eq. (B.2)], e acontece assim o início do crescimento da cadeia:

$$R + M \xrightarrow{kp_1} R_1 \tag{B.2}$$

Este novo radical (R_1) , agora com uma molécula do monômero em sua estrutura, passa a atacar outras moléculas de monômero, aumentando o seu tamanho, e assim se dá o processo da propagação propriamente dita.

É bastante comum adotar a hipótese de modelo terminal, ou seja, admite-se que a reatividade da cadeia viva de polímero depende exclusivamente da unidade monomérica terminal que está efetivamente ligada ao sítio ativo. Nesse caso, a constante cinética independe do tamanho da cadeia de polímero, e por isso $kp_1 = kp_2 = \cdots = kp_n = kp$. Assim, a reação de propagação de uma cadeia de tamanho *r* pode ser escrita conforme a Eq. (B.3):

$$R_r + M \xrightarrow{kp} R_{r+1} \tag{B.3}$$

A propagação é uma reação que depende exclusivamente da concentração de radicais livres e de monômero no meio reacional. Ela é mais uma reação obrigatória em qualquer processo de polimerização, uma vez que é ela que representa o crescimento da cadeia polimérica. Um aspecto importante da reação de propagação, mostrado na Eq. (B.3), é que ela não altera a concentração de radicais livres no meio reacional.

B.4. Transferências de Cadeia

As reações de transferência de cadeia limitam o comprimento da cadeia do polímero, transferindo o centro ativo para a molécula que teve o hidrogênio abstraído. Elas podem ocorrer através da transferência do centro ativo para monômero, polímero e agente de transferência de cadeia (CTA, *Chain Transfer Agent*) (transferência intermolecular) ou espontaneamente (transferência intramolecular). Em geral, se assume que o radical formado pela transferência de cadeia tem a mesma reatividade que um radical formado na iniciação.

Como as reações de transferência interrompem o crescimento da cadeia elas limitam o peso molecular do polímero formado. Assim, a transferência de cadeia conduz sempre a um polímero de peso molecular menor do que ocorreria numa polimerização onde esta reação estivesse ausente (Rudin, 1998). Embora a reação de transferência interrompa o crescimento da cadeia, ela transfere o centro ativo para a molécula que teve o hidrogênio abstraído. Assim, esse novo centro ativo pode propagar formando uma nova molécula de polímero, portanto elas não têm impacto na conversão.

Enquanto as reações de transferências intermolecular são responsáveis pela formação de ramificações de cadeia longa (LCB, Long Chain Branch), as transferências intramoleculares ou espontâneas são responsáveis pela formação de ramificações cadeias curtas (SCB, Short Chain Branch). As LCB são na maioria das vezes tão longas quanto a cadeia principal do polímero. Em geral, elas contêm algumas dezenas ou centenas de átomos de carbono, da ordem de 180 carbonos segundo Fernandes e Lona (2004). Esse tipo de ramificação tem um efeito acentuado sobre a viscosidade do polímero em solução, o que pode ser identificado pela comparação entre a viscosidade de um polietileno ramificado a de um polímero linear de mesmo peso molecular. Além disso, a presença dessas ramificações influencia o grau de cristalização, as temperaturas de transição e afeta parâmetros cristalográficos tais como tamanho dos cristalitos. As ramificações geram polietilenos com cristalinidade mais baixa do que suas contrapartes lineares, que consequentemente tendem a ser menos rígidos, mais resistentes e a formar filmes mais claros (Rudin, 1998). Conforme Caliane (2005), nesses polímeros essa combinação de características é mais comum quando a reação se processa dentro de um reator do tipo autoclave do que em reatores tubulares.
A importância das reações de transferência pode ser observada claramente em condições normais de operação, onde o favorecimento de algumas delas ou o uso de uma concentração maior de CTA na alimentação do reator é utilizada para especificar propriedades relativas à qualidade do polímero, como o índice de fluidez (MI, *Melt Index*).

B.4.1. Transferência de Cadeia para Monômero

Um átomo de hidrogênio pode ser transferido da molécula de monômero para o macroradical em crescimento ou macroradical para o monômero. Em ambos os casos o centro ativo é transferido para o monômero e a cadeia interrompe o crescimento (Rudin, 1998). A Figura B.1 representa a retirada de um átomo de hidrogênio e transferência do centro ativo para o monômero, podendo gerar polímeros com ligação terminal simples ou dupla.

$$\operatorname{www} \operatorname{CH}_{2} - \operatorname{C}^{H} + \operatorname{CH}_{2} = \operatorname{C}^{H} + \operatorname{CH}_{3} + \operatorname{CH}$$

Figura B.1. Reação de transferência de cadeia para monômero gerando polímero com ligação terminal simples ou dupla.

A Eq. (B.4) considera apenas a formação de polímeros com ligação terminal simples:

$$R_r + M \xrightarrow{k_{fm}} P_r + R_1 \tag{B.4}$$

Yuri Guerrieri, Tese D.Sc., PEI/UFBA - 2017

B.4.2. Transferência de Cadeia para o Polímero

A reação de transferência de cadeia para o polímero gera uma cadeia polimérica e um macroradical que ao se polimerizar com o monômero irá formar ramificações de cadeia longa (LCB). A Figura B.2 representa a abstração de um átomo de hidrogênio de uma cadeia de polímero morto, formando uma nova cadeia de polímero morto e transformando a cadeia de polímero que teve o hidrogênio abstraído em um radical. Esse novo radical ataca uma molécula de monômero dando início à formação de uma LCB.



Figura B.2. Reação de transferência para polímero.

Esta reação pode ser representada de acordo com a reação a seguir mostrada na Eq. (B.5):

$$R_r + P_s \xrightarrow{k_{fp}} P_r + R_s \tag{B.5}$$

Essas ramificações são, na maioria das vezes, tão longas quanto a cadeia principal do polímero. Em geral, contêm algumas dezenas ou centenas de átomos de carbono. A presença dessas ramificações influencia diretamente o grau de cristalização, as temperaturas de transição e afeta parâmetros cristalográficos tais como tamanho dos

cristalitos (Coutinho *et al.*, 2003). Além disso, ela é a principal responsável pela caracterização da densidade no caso do PEBD.

B.5. Backbiting

Uma cadeia em crescimento pode provocar a formação de SCB na sua própria cadeia. Nessa reação de transferência intramolecular, denominada *backbiting*, a reatividade do radical é transferida a um sítio ao longo da mesma cadeia, e está ilustrada na Figura B.3.



Figura B.3. Reação de *backbiting*.

A reação pode ser representada pela Eq. (B.6):

$$R_{r} \xrightarrow{k_{bb}} R_{s}$$
 (B.6)

Esta é uma importante reação no processo de polimerização de etileno via radical livre a alta pressão. Ela produz ramificações curtas do tipo etila, butila e n-hexila, onde o tipo e a frequência vão depender das condições de temperatura e pressão (Coutinho *et al.*, 2003).

Yuri Guerrieri, Tese D.Sc., PEI/UFBA - 2017

B.6. β-Cisão de Radical Interno

Radicais internos podem sofrer as reações de propagação e formar ramificações de cadeia longa. Também podem sofrer reações de β-cisão e formar um radical livre e uma cadeia morta de polímero com dupla ligação terminal. A reação pode ser representada esquematicamente pela Figura B.4, cuja equação cinética está representada na Eq. (B.7).

$$R_1$$
 CH_2 C

Figura B.4. Reação de β -cisão de radical interno.

$$R_r \xrightarrow{\kappa_{\beta}} P_s^{=} + R_{(r-s)}$$

ou (B.7)

$$R_r \xrightarrow{k_\beta} P^{=}_{(r-s)} + R_s$$

Esta reação ajuda a explicar a presença de grupos vinílicos no polímero, também originados por reações de terminação por desproporcionamento e transferência ao monômero. Entretanto, segunda Kiparissides *et al.* (1993) pode-se assumir que a taxa de formação desses grupos via reação de β -cisão de radical interno é maior do que a taxa de formação via os outros dois tipos de reação.

B.7. Reação com Dupla Ligação Terminal

O radical livre pode reagir com uma ligação dupla-terminal de um polímero, gerada pela reação de terminação por desproporcionamento, produzindo dessa forma um novo radical livre, este com um centro ativo interno, localizado no ponto onde existia a dupla ligação. A propagação desse centro ativo poderá gerar uma ramificação longa trifuncional. A reação pode ser representada esquematicamente por:

$$P_r^{=} + R_s \xrightarrow{k_{db}} R_{(r+s)}$$
(B.8)

Segundo Pladis e Kiparissides (1998, 1999), essa reação é responsável pela formação de 5–10% do total de LCB presente no PEBD, considerando conversões inferiores à 20%. Devido a isso, muito pesquisadores desconsideram essa reação no mecanismo cinético. Contudo, para a polimerização em Modo Duas Fases (descrita no item B.11), ela tem maior contribuição da formação de LCB e por isso ela foi considerada no modelo cinético.

B.8. Terminações

As reações de terminação ocorrem quando dois radicais se encontram resultando em uma terminação por combinação, formando um polímero morto, ou em uma terminação por desproporcionamento, formando duas moléculas de polímero morto, uma delas com dupla ligação:

Terminação por Combinação

$$R_r + R_s \xrightarrow{ktc} P_{r+s} \tag{B.9}$$

Terminação por Desporporcionamento

$$R_r + R_s \xrightarrow{ktd} P_r^{=} + P_s \tag{B.10}$$

As constantes de terminação são maiores do que kp, contudo ainda assim ocorre a polimerização porque a taxa global de polimerização é proporcional a kp e inversamente proporcional ao $kt^{1/2}$.

Em polímeros que podem terminar por ambos os mecanismos, a razão *ktc/ktd* é sensível à temperatura, onde aparentemente altas temperaturas tendem a favorecer a terminação por desproporcionamento (Rudin, 1998). O fato de não haver igual equacionamento no número de terminações por combinação e por desproporcionamento

influencia no peso molecular médio do polímero produzido, uma vez que o polímero gerado na reação por combinação terá peso molecular superior ao do polímero formado na reação por desproporcionamento. Outro aspecto importante é o fato de uma das moléculas do polímero formado na reação de terminação por desproporcionamento possuir uma dupla ligação no final da cadeia, o que se torna um ponto frágil ao ataque de radicais livres, favorecendo as reações de transferência de cadeia para polímero. Assim, não é incomum encontrar na literatura o uso de constantes pseudo-cinéticas para essas e outras constantes, de forma a ajustar melhor algumas propriedades que caracterizam o polímero formado (Zabisky *et al.*, 1992; Chan *et al.*, 1993).

B.9. Esquema Cinético e Momentos Estatísticos

O esquema cinético é o conjunto de reações que comporão o modelo cinético. Essa seleção depende exclusivamente da contribuição que cada reação dá às características morfológicas que se deseja investigar. Por outro lado, a definição do esquema cinético deve também ser ponderada levando-se em conta o benefício que essas equações trarão na qualidade do modelo e o eventual aumento da complexidade matemática ou numérica para sua solução. Essa complexidade decorrente do acréscimo ou não de algumas reações específicas ao modelo cinético poderá ser verificada logo a seguir, quando serão apresentadas as equações necessárias para o cálculo de propriedades baseado no método dos momentos estatísticos.

Os momentos estatísticos são uma ferramenta utilizada na modelagem de polímeros como recurso contagem de espécies e estimação de algumas de suas propriedades, como os pesos moleculares e grau de ramificação médios. Para a contabilização dos radicais livres, os momentos podem ser definidos de acordo com a Eq. (B.11), onde *i* é a sua ordem, *n* é o número de monômeros e R_n é a concentração de radicais de comprimento *n*. Alguns desses momentos podem ser facilmente interpretados, uma vez que possuem significado físico. O momento de ordem zero (Y_0), por exemplo, indica o número de moles de radicais vivos presentes no sistema. O de ordem um (Y_1), por sua vez, corresponde ao número de moles de monômero incorporado a esses radicais, sendo que o momento de ordem dois (Y_2) e superiores não têm significado físico. De forma semelhante, a mesma análise pode ser feita para o

radical morto (polímero), representado pela Eq. (B.12), onde P_n é a concentração de polímeros de comprimento $n \in Q$ representa o momento de ordem i para o polímero.

$$Y_i = \sum_{n=1}^{\infty} n^i \cdot R_n \qquad i = 0, 1, 2, ..., N$$
(B.11)

$$Q_i = \sum_{n=1}^{\infty} n^i \cdot P_n$$
 $i = 0, 1, 2, ..., N$ (B.12)

Para fins de organização, as taxas de reação para as dez reações apresentadas anteriormente estão apresentadas na Tabela B.1.

Reação	Equação Cinética	Equação da Taxa de Reação
Decomposição do Iniciador	$I \xrightarrow{kd} 2 \cdot R$	$r_i = 2 \cdot f \cdot k d \cdot [I]$
Propagação	$R_r + M \xrightarrow{kp} R_{r+1}$	$r_p = kp \cdot [M] \cdot Y_0$
Transferência de Cadeia para Monômero	$R_r + M \xrightarrow{k_{fm}} P_r + R_1$	$r_{fm} = kfm \cdot [M] \cdot Y_0$
Transferência de Cadeia para Polímero	$R_r + P_s \xrightarrow{k_{fp}} P_r + R_s$	$r_{fp} = kfp \cdot Y_0 \cdot Q_0$
Transferência de Cadeia para CTA	$R_r + CTA \xrightarrow{k_{fCTA}} P_r + R_1$	$r_{fCTA} = k f_{CTA} \cdot [CTA] \cdot Y_0$
Backbiting	$R_r \xrightarrow{k_{bb}} R_s$	$r_{bb} = kbb \cdot Y_0$
β-cisão com Radical Interno	$R_r + P_s \xrightarrow{k_\beta} P_r^= + R_{(s-j)} + P_j$	$r_{\beta} = k_{\beta} \cdot Y_0 \cdot Q_0$
Reação com Dupla Ligação Terminal	$P_r^= + R_s \xrightarrow{k_{db}} R_{(r+s)}$	$r_{db} = kdb \cdot Y_0 \cdot Q_0$
Terminação por Combinação	$R_r + R_s \xrightarrow{ktc} P_{r+s}$	$r_{tc} = ktc \cdot Y_0^2$
Terminação por Desproporcionamento	$R_r + R_s \xrightarrow{ktd} P_r^= + P_s$	$r_{td} = ktd \cdot Y_0^2$

As constantes cinéticas podem ser calculadas com base na Lei de Arrhenius modificada, onde a pressão do sistema também é levada em consideração. Esta equação está representada na Eq (B.13):

$$k = k_0 \cdot \exp\left[-\left(\frac{EA + \Delta v \cdot P}{R \cdot T}\right)\right]$$
(B.13)

onde cada reação elementar presente na polimerização tem 3 (três) constantes cinéticas $(k_0, EA \in \Delta v)$ ajustáveis. A Tabela B.2 apresenta constantes cinéticas que podem ser utilizadas quando da implementação desse modelo cinético.

Tabela B.2. Constantes cinéticas da polimerização identificadas na literatura (Pladis e Kiparissides, 1998)

		k_{0}	EA	∆v
Reação	Símbolo	[L·mol⁻¹s⁻¹]	[J·mol⁻¹]	[10 ⁻³ ·L·mol ⁻¹]
Decomposição do Iniciador*	kd	5,95·10 ¹²	132632	0
Propagação	kp	$1,25 \cdot 10^8$	33767	-19,7·10 ⁻⁶
Transferência de Cadeia para Monômero	kfm	$1,25 \cdot 10^5$	33767	-19,7·10 ⁻⁶
Transferência de Cadeia para Polímero	kfp	4,38·10 ⁸	54936	4,4·10 ⁻⁶
Transferência de Cadeia para CTA	kfcta	$2,62 \cdot 10^7$	49664	-19,5·10 ⁻⁶
Backbiting [*]	kbb	$7,8.10^{8}$	44225	-15,9·10 ⁻⁶
β-cisão com Radical Interno	k_{eta}	$1,292 \cdot 10^7$	47153	- 16,8·10 ⁻⁶
Reação com Dupla Ligação Terminal**	kdb	$1,25 \cdot 10^{6}$	33767	-19,7.10-6
Terminação por Combinação	ktc	$1,25 \cdot 10^9$	4184	13,0.10-6
Terminação por Desproporcionamento	ktd	1,25·10 ⁹	4184	13,0.10-6

* A unidade da constante cinética é dada em s⁻¹.

** Não foram encontrados na literatura valores para esses constantes.

Com o modelo cinético proposto na Tabela B.1, os balanços molares para NI iniciadores e monômero (M) podem ser definidos conforme as Eqs. (B.14) e (B.15).

$$\frac{d[I_j]}{dt} = \langle Flux \phi_{i,S}^I - kd_j \cdot [I_j] \qquad j = 1, 2, \dots, NI$$
(B.14)

$$\frac{d[M]}{dt} = \left\langle Fluxo \right\rangle_{i,S}^{M} - \left(kp + kfm\right) \cdot [M] \cdot Y_{0}$$
(B.15)

Aqui o termo $\langle fluxo \rangle_i$ representa todos os fluxos (entrada e saída) de massa num dado volume de controle *i*. Esta forma genérica de representá-los se deve ao fato dos fluxos presentes nos balanços de massa em cada segmento poderem variar de acordo com o modelo de mistura utilizado para representá-lo. Os balanços para os radicais (polímero vivo) e para o polímero morto serão apresentados a seguir, utilizando o método dos momentos estatísticos.

A.9.1. Momentos Estatísticos por Contribuição de Grupos Cinéticos

Com o intuito de simplificar a construção das equações dos momentos para os polímeros vivo e morto de forma a não ser necessário apresentar os diversos somatórios típicos dos métodos dos momentos, será utilizado neste trabalho o método proposto por Fernandes e Lona (2004). Eles estudaram as reações envolvidas em vários mecanismos de polimerização, resultando num total de mais de 30 reações químicas diferentes que podem ocorrer nos processos de polimerização via radicais livres e por coordenação. A partir daí, foi formulada uma série de equações para os momentos dos polímeros vivo e morto com base no modelo cinético escolhido. Assim, cada momento foi definido como sendo a soma da contribuição individual de cada reação presente no mecanismo cinético. Tal técnica foi denominada de contribuição de grupos cinéticos. Desta forma, o efeito global de cada momento seria dado como:

$$\frac{dX_i}{dt} = \sum Contribuição de cada reação (B.16)$$

onde X representa o polímero vivo Q ou morto Y e i a ordem do momento.

Os termos de contribuição de cada reação para o momento dos polímeros vivo e morto estão nas Tabela B.3 e Tabela B.4. Assim os momentos de ordem zero, um e dois (para o polímero vivo radical e para o polímero morto) podem ser definidos facilmente como o somatório de cada contribuição.

Reação	$\frac{dY_0}{dt}$	$\frac{dY_1}{dt}$	$\frac{dY_2}{dt}$
Decomposição do Iniciador	$2 \cdot f \cdot kd \cdot [I]$	$2 \cdot f \cdot kd \cdot [I]$	$2 \cdot f \cdot kd \cdot [I]$
Propagação	-	$kp{\cdot}[M]{\cdot}Y_0$	$kp \cdot [M] \cdot (Y_0 + 2Y_1)$
Transferência de Cadeia para Monômero	-	$kfm \cdot [M] \cdot (Y_0 - Y_1)$	kfm· $[M]$ · $(Y_0 - Y_2)$
Transferência de Cadeia para Polímero	-	$kfp \cdot \left(Y_0 Q_2 - Y_1 Q_1\right)$	$kfp\cdot\left(Y_0Q_3-Y_2Q_1\right)$
Transferência de Cadeia para CTA	-	$kf_{CTA} \cdot [CTA] \cdot (Y_0 - Y_1)$	$kf_{CTA} \cdot [CTA] \cdot (Y_0 - Y_2)$
Backbiting	-	-	-
b-cisão com Radical Interno	-	$k_{\beta} \cdot \left(0, 5 \cdot Y_0 Q_2 - Y_1 Q_1\right)$	$k_{\beta}\cdot\left(0,333\cdot Y_{0}Q_{3}-Y_{2}Q_{1}\right)$
Reação com Dupla Ligação Terminal	-	$kdb \cdot \left(Y_0 Q_2 - Y_1 Q_1\right)$	$kdb \cdot \left(Y_0 Q_3 - Y_2 Q_1\right)$
Terminação por Combinação	$-ktc \cdot Y_0^2$	$-ktc \cdot Y_0 Y_1$	$-ktc \cdot Y_0 Y_2$
Terminação por Desproporcionamento	$-ktd \cdot Y_0^2$	$-ktd \cdot Y_0 Y_1$	$-ktd \cdot Y_0 Y_2$

Tabela B.3. Contribuição das reações de polimerização nos momentos de ordem zero, um e dois do polímero vivo

Reação	$rac{dQ_0}{dt}$	$\frac{dQ_1}{dt}$	$\frac{dQ_2}{dt}$
Decomposição do Iniciador	-	-	-
Propagação	-	-	-
Transferência de Cadeia para Monômero	kfm· $[M]$ · Y_0	$kfm\cdot [M]\cdot Y_1$	kfm· $[M] \cdot Y_2$
Transferência de Cadeia para Polímero	-	$kfp \cdot \left(Y_1 Q_1 - Y_0 Q_2\right)$	$kfp \cdot \left(Y_2 Q_1 - Y_0 Q_3\right)$
Transferência de Cadeia para CTA	$kf_{CTA} \cdot [CTA] \cdot Y_0$	$kf_{CTA} \cdot [CTA] \cdot Y_1$	$kf_{CTA} \cdot [CTA] \cdot Y_2$
Backbiting	-	-	-
β-cisão com Radical Interno	-	$k_{\beta}\cdot\left(Y_1 Q_1 - 0.5 \cdot Y_0 Q_2\right)$	$k_{\beta} \cdot (Y_2 Q_1 - 0.667 \cdot Y_0 Q_3)$
Reação com Dupla Ligação Terminal	$-kdb Y_0 \cdot Q_1$	$-kdb Y_0 \cdot Q_2$	$-kdb Y_0 \cdot Q_3$
Terminação por Combinação	$0,5 \cdot ktc \cdot Y_0^2$	$ktc \cdot Y_0 Y_1$	$0,5 \cdot ktd \cdot Y_0^2$
Terminação por Desproporcionamento	$ktd \cdot Y_0^2$	$ktd \cdot Y_0 Y_1$	$ktd\cdot Y_0^2$

Tabela B.4. Contribuição das reações de polimerização nos momentos de ordem zero,

um e dois do polímero morto

Como o tempo de vida do polímero vivo é muito curto, é possível se assumir a hipótese do estado quase estacionário (QSSH, *Quasi Steady State Hypothesis*) e a hipótese do reator em estado quase estacionário (RSSH, *Reactor Steady State Hypothesys*). Utilizando a QSSH, e baseado na Eq. (B.16) e na Tabela B.3, é possível se definir as equações para o cálculo dos momentos de ordem zero, um e dois para o polímero vivo, apresentadas nas Eqs. (B.17)-(B.19):

Momento de Ordem Zero para o Polímero Vivo

$$Y_{0} = \sqrt{\frac{2fk_{d}[I]}{k_{tc} + k_{td}}}$$
(B.17)

Momento de Ordem Um para o Polímero Vivo

$$Y_{1} = \frac{2 f k_{d} [I] + ((k_{p} + k_{fm}) \cdot [M] + k f_{CTA} [CTA] + (k_{fp} + k_{db} + 0.5 \cdot k_{\beta}) \cdot Q_{2}) \cdot Y_{0}}{(k_{td} + k_{tc}) \cdot Y_{0} + (k_{fp} + k_{db} + k_{\beta}) \cdot Q_{1} + k_{fm} \cdot [M] + k f_{CTA} \cdot [CTA]}$$
(B.18)

Momento de Ordem Dois para o Polímero Vivo

$$Y_{2} = \frac{\begin{pmatrix} 2fk_{d}[I] + (k_{p}(Y_{0} + 2Y_{1}) + k_{fm}Y_{0})[M] \\ + kf_{CTA}[CTA]Y_{0} + (k_{fp} + k_{db} + 0.333k_{\beta})Y_{0}Q_{3} \end{pmatrix}}{(k_{td} + k_{tc})Y_{0} + (k_{fp} + k_{db} + k_{\beta})Q_{1} + k_{fm}[M] + kf_{CTA}[CTA]}$$
(B.19)

Baseado na Eq. (B.16) e na Tabela B.4 é possível definir as equações para o cálculo dos momentos de ordem zero, um e dois para o polímero morto, apresentadas nas Eqs. (B.20)-(B.22).

Momento de Ordem Zero para o Polímero Morto

$$\frac{dQ_0}{dt} = \langle fluxo \rangle_i^{Q_0} + (0.5 \cdot k_{tc} + k_{td}) \cdot Y_0^2
+ (k_{fm} \cdot [M] + k_{fCTA} \cdot [CTA] - k_{db} \cdot Q_1) \cdot Y_0$$
(B.20)

Momento de Ordem Um para o Polímero Morto

$$\frac{dQ_1}{dt} = \langle fluxo \rangle_i^{Q_1} + (k_{tc} + k_{td}) \cdot Y_0 \cdot Y_1 + k_{fp} (Y_1 \cdot Q_1 - Y_0 \cdot Q_2)
+ (k_{fm} \cdot [M] + k_{fCTA} \cdot [CTA]) \cdot Y_1 - k_{db} \cdot Q_2 \cdot Y_0 + k_{\beta} (Y_1 \cdot Q_1 - 0.5 \cdot Y_0 \cdot Q_2)$$
(B.21)

Momento de Ordem Dois para o Polímero Morto

$$\frac{dQ_2}{dt} = \langle fluxo \rangle_i^{Q_2} + k_{tc} \cdot (Y_0 \cdot Y_2 - Y_1^2)
+ (k_{td} \cdot Y_0 + k_{fm} \cdot [M] + k_{fCTA} \cdot [CTA]) \cdot Y_2
+ k_{fp} (Y_2 \cdot Q_1 - Y_0 \cdot Q_3) - k_{db} \cdot Y_0 \cdot Q_3 + k_{\beta} (Y_2 \cdot Q_1 - 0.667 \cdot Y_0 \cdot Q_3)$$
(B.22)

A.9.2. Problema do Fechamento

Neste ponto um dos problemas decorrentes da escolha do esquema cinético já pode ser verificado. Alguns termos das equações dos momentos estatísticos são função de momentos de ordem superior, ou seja, o momento de ordem 1 depende do momento de ordem 2, o momento de ordem 2 depende do momento de ordem 3, e assim sucessivamente. Tem-se então o denominado Problema do Fechamento, que ocorre quando as reações de transferência para polímero, β-cisão e com dupla ligação terminal estão presentes no modelo cinético proposto (consultar estas reações nas Tabela B.3 e Tabela B.4). A solução do problema de fechamento passa por encontrar uma equação para calcular os momentos de ordem superior como função dos momentos de ordem inferior. Um desses métodos foi o desenvolvido por Hulburt e Katz (HK), baseado na regressão de distribuição no primeiro termo da série de Laguerre, onde a equação do fechamento é escrita como:

$$Q_3 = \frac{Q_2}{Q_1 \cdot Q_0} \cdot \left(2 \cdot Q_2 \cdot Q_0 - Q_1^2\right) \tag{B.23}$$

Embora este método seja utilizado por um grande número de autores, ele não é propriamente adequado para a descrição de polietilenos produzidos a alta pressão (Zabisky *et al.*, 1992; Chan *et al.*, 1993), sendo mais apropriado para resinas de distribuição de peso molecular estreita do que para as de distribuição larga.

A.9.3. Propriedades Morfológicas

Com base na definição dos pesos moleculares numérico (Mn) e mássico (Mw) e da polidispersão (PD), eles podem ser escritos conforme as Eqs. (B.24)-(B.26):

$$Mn = \frac{Q_1 + Y_1}{Q_0 + Y_0} \cdot Mw_{Mon}$$
(B.24)

$$Mw = \frac{Q_2 + Y_2}{Q_1 + Y_1} \cdot Mw_{Mon}$$
(B.25)

$$PD = \frac{Mw}{Mn} \tag{B.26}$$

B.10. Controle Difusional

Um dos fatores que tem grande influência na polimerização é a característica física do meio reacional. As características que serão aqui discutidas dizem respeito à concentração de polímero no meio reacional e como ela interfere fortemente na cinética de polimerização e, portanto, na estrutura do polímero formado ao final da reação.

Antes que dois radicais livres reajam terminando o crescimento da cadeia, eles terão que passar por duas etapas: primeiro os dois radicais devem se difundir um na direção do outro (difusão translacional); e depois eles devem se deslocar para alinhar seus centros ativos (difusão segmental) para que a reação possa ocorrer. Enquanto a concentração de polímero no meio reacional for pequena, as cadeias de radical livre movem-se com maior facilidade, assim nesse caso há apenas o controle difusional segmental ou controle químico. Contudo, quando a concentração de polímero no meio reacional aumenta, as cadeias dos radicais livres terão maior dificuldade de se encontrar e assim o processo passa a ser controlado pela difusão translacional, ou seja, passa a sofrer o chamado controle difusional (Fernandes e Lona, 2004). Essas etapas estão ilustradas na Figura B.5.



Figura B.5. Difusão e reação de dois radicais livres (Fernandes e Lona, 2004).

Sob controle difusional o monômero possui melhor permeabilidade do que os radicais no meio reacional (rico em radicais e polímero), o que aumenta a taxa de propagação em relação à taxa da reação de terminação. Isso provoca um grande aumento no peso molecular do polímero formado e é denominado como autoaceleração ou Efeito Trommsdorf. Esses efeitos são comumente modelados por correlações para o cálculo das constantes cinéticas de propagação (kp) e de terminação (kt) em função da concentração de polímero no meio reacional, de forma a promover um aumento de kp e uma diminuição de kt.

Posteriormente, quando a concentração de polímero é ainda mais alta (o que é normalmente monitorado pela conversão do monômero), há também uma diminuição da taxa de propagação, uma vez que há a diminuição do espaço livre para a movimentação das moléculas de monômero. Como consequência desse fenômeno verifica-se uma pequena diminuição do peso molecular do polímero com a conversão.

Embora o processo HPPE possua conversões baixas, o controle difusional pode passar a ser considerado nas últimas zonas do reator, onde há uma maior concentração de polímero. Efeitos difusionais podem ser observados no início da polimerização a partir de cerca de 10~15% de conversão (Fernandes e Lona, 2004). Contudo, os trabalhos de modelagem deste processo encontrados na literatura muitas vezes não utilizam este conceito (Chan, 1993; Ghiass e Hutchinson, 2004; Caliane, 2005; Silva, 2012).

Algumas propostas para alteração dos parâmetros de propagação e terminação, como as apresentadas nas Eqs. (B.27) e (), respectivamente, que são escritas em função da composição de polímero no meio reacional, estão disponíveis na literatura (Fernandes e Lona, 2004):

$$kp = kp_0 \cdot \exp\left(-A \cdot \phi_p\right) \tag{B.27}$$

$$kt = kt_0 \cdot \exp(-B \cdot \phi_p) \tag{B.28}$$

onde ϕ_p é a fração (volumétrica, molar ou mássica) do polímero, kp_0 e kt_0 são respectivamente as constantes de propagação e terminação sem o efeito do controle difusional, e A e B são parâmetros ajustáveis do modelo.

Estas equações, bem como outras disponíveis na literatura, possuem relação funcional semelhante, cuja escolha pode ser explicada pelo significado físico das variáveis escolhidas. O uso de ϕ_p como variável independente para contabilizar o efeito difusional é justificado por esta ser uma variável intensiva que expressa a quantidade relativa de polímero no sistema, que por sua vez é a espécie que promove o controle difusional. Na condição de baixa conversão a quantidade de polímero é pequena em relação às demais espécies, e no limite da inexistência de reação de polimerização $\phi_p \rightarrow 0$. Nesses casos as expressões convergem para $kp=kp_0$ e $kt=kt_0$, o que é fisicamente consistente. De forma semelhante, para sistemas com alta conversão (no limite da conversão total $\phi_p \rightarrow 1$) o ajuste dos parâmetros A e B fará com que $kp < kp_0$ e $kt < kt_0$, o que também é fisicamente consistente.

Compreender e modelar o controle difusional no processo HPPE é importante para descrever mais detalhadamente o comportamento das reações de polimerização, e sua relevância vai além da modelagem da reação em meio homogêneo. A abordagem do controle difusional no contexto deste trabalho se justifica porque ele tem forte efeito na condição de reação em duas fases, o que será alvo de estudos futuros quando do acoplamento da cinética com o equilíbrio de fases.

B.11. Cinética de Polimerização em Modo Duas Fases

Enquanto na reação em uma fase as espécies estão distribuídas homogeneamente numa zona (embora a suas concentrações variem de uma zona para outra por conta das reações), na reação em duas fases as composições de cada fase são bastante distintas, como discutido anteriormente. Assim, o estado da mistura reacional (uma ou duas fases) é o um dos fatores que definem a cinética de polimerização e afetam diretamente as taxas de reação. Neste aspecto, uma questão importante sobre a reação em duas fases que deve ser destacada é que, embora aconteça reação tanto na fase polímero quanto na fase monômero, o esquema cinético das fases não precisa ser o mesmo. Num esquema cinético mais simples a polimerização via radical livre possue apenas as etapas de iniciação, propagação e terminação (por combinação e despropocionamento), e diversas propostas de esquemas cinéticos podem ser encontradas na literarura (Goto *et al.*, 1981; Gupta, 1985; Zabisky *et al.*, 1992, Chan *et al.*, 1993). Na tentativa de explicar características do produto formado devido a características do meio reacional, reações como as transferências de cadeia, β -cisão, *backbiting* e outras são adicionadas ao esquema cinético. Um esquema detalhado e suas taxas estão mostrados na Tabela B.5, onde são apresentadas reações de polimerização de etileno em reatores autoclave a alta pressão. O fato do equilíbrio de fases assegurar que a baixas pressões e longe do *thershold point* a quantidade de polímero na fase monômero é muito próxima de zero, reações com polímero, como a reação de transferência de cadeia para polímero, β -cisão e *backbiting* podem ser desprezadas nesta fase. Assim, é bastante plausível assumir que o esquema cinético para as fases não deve ser o mesmo, conforme pode ser observado na Tabela B.5.

Reação		Fase Polímero	Fase Monômero
Decomposição do iniciador	$I \xrightarrow{kd} 2R$	$r_{d,p} = 2 \cdot f \cdot kd \cdot [I]_p$	$r_{d,m} = 2 \cdot f \cdot kd \cdot [I]_m$
Propagação	$R_r + M \xrightarrow{kp} R_{r+1}$	$r_{p,p} = kp_p \cdot [M]_p \cdot Y_{0p}$	$r_{p,m} = kp \cdot [M]_m \cdot Y_{0m}$
Transferência de cadeia para monômero	$R_r + M \xrightarrow{k_{fim}} P_r + R_1$	$r_{\textit{fm},p} = k \textit{fm} \cdot [M]_p \cdot Y_{0p}$	$r_{fm,m} = kfm \cdot [M]_m \cdot Y_{0m}$
Transferência de cadeia para polímero	$R_r + P_s \xrightarrow{k_{fp}} P_r + R_s$	$r_{fp,p} = kfp \cdot Y_{0p} \cdot Q_{0p}$	-
Transferência de Cadeia para CTA	$R_r + CTA \xrightarrow{k_{jCTA}} P_r + R_1$	$r_{fCTA} = k f_{CTA} \cdot [CTA]_p \cdot Y_{0p}$	$r_{fCTA} = kf_{CTA} \cdot [CTA]_m \cdot Y_{0m}$
Backbiting	$R_r \xrightarrow{k_{bb}} R_s$	$r_{bb,p} = kbb \cdot Y_{0p}$	$r_{bb,m} = kbb \cdot Y_{0m}$
β-cisão com radical interno	$R_r + P_s \xrightarrow{k\beta} P_r + R_{(s-u)} + P_u$	$r_{\beta,p} = k\beta \cdot Y_{0p} \cdot Q_{0p}$	-
Reação com dupla ligação terminal	$P_r^= + R_s \xrightarrow{k_{db}} R_{(r+s)}$	$r_{db,p} = kdb \cdot Y_{0p} \cdot Q_{0p}$	-
Terminação por combinação	$R_r + R_s \xrightarrow{ktc} P_{r+s}$	$r_{tc,p} = ktc_p \cdot Y_{0p}^2$	$r_{tc,m} = ktc \cdot Y_{0m}^2$
Terminação por desproporcionamento	$R_r + R_s \xrightarrow{ktd} P_r^= + P_s$	$r_{td,p} = ktd_p \cdot Y_{0p}^2$	$r_{\iota d,m} = ktd \cdot Y_{0m}^2$

TT 1 1 D 7	λ ζ '	1	~	1.0	C	• •
Tabela B 5	Mecanismos	s de reac	ao nas	diferentes	tases r	eacionais
Tuovia D.J.	10100umbinon	, ac reag	uo muo	anoioneo	140001	cacionais

I – Iniciador; *R* – Radial; M – monômero; *P* – Polímero; Y_0 – Momento Zero do Polímero Vivo; Q_0 – Momento Zero do Polímero Morto.

[] – Concentração das espécies; subescritos: p – fase polímero e m – fase monômero

A partir do esquema cinético para cada fase é possível se fazer uma avaliação qualitativa das propriedades morfológicas do polímero formado. Na fase monômero, por exemplo, não há transferência de cadeia para polímero, e isso implica na impossibilidade do modelo proposto prever a formação de ramificações de cadeia longa (consequência dessa reação de transferência). Por isso, a fase monômero não contribui com polímero com essa característica para a composição do produto final. Adicionalmente, como na fase polímero o controle difusional está fortemente presente, esta fase contribui para a composição do produto final com polímero com peso molecular maior do que o formado na fase monômero, como discutido previamente. Embora o modelo descrito aqui considere os mesmos valores de constante cinéticas para reação em uma ou duas fases, ou ainda que sejam os mesmo em cada fase (observar nomenclatura das constantes na Tabela B.5), é possível se fazer ainda o ajuste desses valores. Essa análise deve ser feita observando a capacidade do modelo em predizer as propriedades do polímero e características do reator, além de aumentar o seu grau de liberdade. Além disso, para contemplar a descrição do máximo número de fenômenos possível, sugere-se que o esquema cinético da polimerização em uma fase seja o mesmo da polimerização na fase polímero.

B.11.1.Equações para o CSTR

Apresentados os aspectos termodinâmicos e cinéticos, e o efeito de ambos na polimerização, serão apresentadas a seguir as equações para a polimerização em duas fases. Para ilustrar o modelo proposto de forma simplificada, será utilizado um reator tipo CSTR. O reator é alimentado com iniciador (F_{IN1}), cuja vazão é manipulada por um controlador de temperatura, e com uma vazão F_{IN2} por onde é alimentado monômero. Um desenho esquemático deste reator está apresentado na Figura B.6.



Figura B.6. Desenho esquemático do reator CSTR.

Com base no modelo cinético apresentado é possível se desenvolver os balanços de massa para as espécies Iniciador (I), Monômero (M), Radical (R) e Polímero (P). Estas espécies estão representadas genericamente pela letra X no balanço de massa por componente. Matematicamente o balanço de massa para uma espécie X pode ser descrito em termos diferenciais, de forma a caracterizar o comportamento dinâmico do modelo, de acordo com a Eq. (B.29):

$$\frac{dX}{dt} = F_{IN_1}^X + F_{IN_2}^X - F_{OUT}^X + r^X \cdot V$$
(B.29)

onde X é o número de moles da espécie X [mol], F^X é a vazão molar de X [mol/s] e r^X é a taxa de reação de X [mol/(s.L)]. Os subscritos IN e OUT referem-se à alimentação e descarga. Com aplicação do método dos momentos estatísticos nos balanços de Radical e Polímero, é possível também se obter expressões dos Momentos para o Polímero Vivo $(Y_0, Y_1 \in Y_2)$ e dos Momentos para o Polímero Morto $(Q_0, Q_1 \in Q_2)$, como será mostrado mais adiante.

Sabe-se que o reator opera totalmente preenchido e, portanto, seu volume pode ser expresso como:

$$V = V_m + V_p \tag{B.30}$$

Por questões de redução da complexidade numérica do sistema de equações que surgirá a partir dos balanços por componente, o termo de acúmulo será escrito como função da concentração global da espécie *X* no sistema, uma vez que a Eq. (B.30) deve ser obedecida. Assim, pelo princípio da conservação de massa, sabe-se que:

$$V[X] = V_m[X]_m + V_p[X]_p$$
(B.31)

Para fins de melhor adequação do modelo às variáveis usuais do processo real, as vazões molares foram re-escritas em termos de vazão mássica (Q) e assim o balanço de massa mostrado na Eq. (B.29) pode ser re-escrito. Como fisicamente as fases polímero e monômero formadas no reator saem juntas por uma única tubulação de descarga, a representação de um único termo de saída Q_{OUT} se adéqua melhor a este problema do que a definição dos termos $Q_{OUT,p}$ e $Q_{OUT,m}$. Assumindo uma massa específica média ρ para a descarga, o balanço das espécies pode ser apresentado conforme a Eq. (B.32):

$$V\frac{d[X]}{dt} = \frac{Q_{IN_1}}{\rho_{IN_1}^{X}} [X]_{IN_1} + \frac{Q_{IN_2}}{\rho_{IN_2}^{X}} [X]_{IN_2} - \frac{Q_{OUT}}{\rho} [X] + r^X \cdot V$$
(B.32)

onde as taxas de reação podem ser escritas genericamente pela Eq. (B.33):

$$r^{X} = \frac{\sum_{i=m,p} r_{i}^{X} \cdot V_{i}}{V}$$
(B.33)

Baseado no esquema cinético proposto e as taxas de cada reação descritas na Tabela B.5, as taxas reacionais de cada espécie estão sumarizadas na Tabela B.6.

Espécie	Taxa
Iniciador	$r^{I} = -k_{d} \cdot [I]_{m} \cdot V_{m} - k_{d} \cdot [I]_{p} \cdot V_{p}$
Monômero	$r^{M} = \left(k_{p} + k_{fm}\right) \cdot \left(\left[M\right]_{m} \cdot Y_{0m} \cdot V_{m} + \left[M\right]_{p} \cdot Y_{0p} \cdot V_{p}\right)$
$Q_{0,m}$	$r_m^{\mathcal{Q}_0} = \left(0, 5 \cdot k_{tc} + k_{td}\right) \cdot Y_{0m}^2 + \left(k_{fm} \cdot [M]_m + k_{fCTA} \cdot [CTA]_m\right) \cdot Y_{0m}$
$Q_{0,p}$	$r_{p}^{Q_{0}} = (0, 5 \cdot k_{tc,p} + k_{td,p}) \cdot Y_{0p}^{2} + (k_{fm} \cdot [M]_{p} + k_{fCTA} \cdot [CTA]_{p} - k_{db} \cdot Q_{1p}) \cdot Y_{0p}$
$Q_{1,m}$	$r_m^{\mathcal{Q}_1} = \left(k_{tc} + k_{td}\right) \cdot Y_{0m} \cdot Y_{1m} + \left(k_{fm} \cdot [M]_m + k_{fCTA} \cdot [CTA]_m\right) \cdot Y_{1m}$
$Q_{1,p}$	$\begin{aligned} r_{p}^{\mathcal{Q}_{1}} &= \left(k_{tc,p} + k_{td,p}\right) \cdot Y_{0p} \cdot Y_{1p} + k_{fp} \cdot \left(Y_{1p} \cdot \mathcal{Q}_{1p} - Y_{0p} \cdot \mathcal{Q}_{2p}\right) + \\ \left(k_{fm} \cdot [M]_{p} + k_{fCTA} \cdot [CTA]_{p}\right) \cdot Y_{1} + k_{\beta} \cdot \left(Y_{1p} \cdot \mathcal{Q}_{1p} - 0.5 \cdot Y_{0p} \cdot \mathcal{Q}_{2p}\right) - k_{db} \cdot \mathcal{Q}_{2p} \cdot Y_{0p} \end{aligned}$
$Q_{2,m}$	$r_{m}^{Q_{2}} = k_{tc} \cdot \left(Y_{0m} \cdot Y_{2m} - Y_{1m}^{2}\right) + \left(k_{td} \cdot Y_{0m} + k_{fm} \cdot [M]_{m} + k_{fCTA} \cdot [CTA]_{m}\right) \cdot Y_{2m}$
Q2,p	$\begin{aligned} r_{p}^{Q_{2}} &= k_{tc,p} \cdot \left(Y_{0p} \cdot Y_{2p} - Y_{1p}^{2}\right) + \left(k_{td,p} \cdot Y_{0p} + k_{fm} \cdot [M]_{p} + k_{fCTA} \cdot [CTA]_{p}\right) \cdot Y_{2p} + \\ k_{fp} \cdot \left(Y_{2p} \cdot Q_{1p} - Y_{0p} \cdot Q_{3p}\right) + k_{\beta} \left(Y_{2p} \cdot Q_{1p} - 0,667 \cdot Y_{0p} \cdot Q_{3p}\right) - k_{db} \cdot Y_{0p} \cdot Q_{3p} \end{aligned}$

Tabela B.6. Taxas de reação para as espécies

Com base nas espécies presentes em cada fase é possível se estabelecer os momentos estatísticos para os polímeros vivo e morto. Para fins de simplicação do sistema de equações, serão adotadas as seguintes considerações para os radicais: i) hipótese do estado quase-estacionário (QSSH, *Quasi-Steady State Hypothesys*) e hipótese do estado estacionário do reator (RSSH, *Reactor Steady State Hypothesys*; ii) os radicais não estão em equilíbrio termodinâmico, e portanto sua geração depende exclusivamente da concentração de iniciador na fase. A Figura B.7 apresenta uma ilustração da simplificação utilizada para tratar a distribuição dos radicais entre as fases. Para fins de dedução das equações, foram criados pseudo-fluxos $F_{IN,m}$, $F_{IN,p}$, $F_{OUT,m}$ e $F_{OUT,p}$ necessários para desenvolver os balanços do radical, onde os números 1 e 2 entre parênteses referêm-se às correntes de entrada 1 e 2, e os subscritos *m* e *p* referêm-se às fases monômero e polímero. Como foi considerada a RSSH, os valores para esses fluxos são desprezados.



Figura B.7. Desenho esquemático do reator CSTR operando em duas fases reacionais.

Como não há transferência de radical entre as fases, os seus balanços são escritos de forma independente, conforme a Eq. (B.34):

$$\frac{dR_j}{dt} = \sum_{i=1}^2 F_{IN(i,j)}^{R_j} - F_{OUT(j)}^{R_j} + r_j^{R_j} \cdot V_j \qquad j = m, p$$
(B.34)

onde R_j representa a concentração de radicais, $\sum_{n=1}^{\infty} [R_n]_j$, F^{R_j} representa as vazões de alimentação e descarga de radical e $r_j^{R_j}$ é a taxa de reação do radical [mol/(s·L)]. Os subscritos *IN* e *OUT* referem-se à alimentação e à descarga, respectivamente, e *m* e *p* referem-se às fases monômero e polímero, respectivamente.

Considerando que o tempo de vida de um radical é muito curto, de forma tal que ele seja gerado e consumido muito rapidamente (QSSH), tem-se que $dR_j/dt \approx 0$. Considerando também que não há fluxos (alimentação e descarga) de radical (RSSH) em nenhuma das fases, tem-se que $\sum_{i=1}^{2} F_{IN(i,j)}^{R_j} = F_{OUT(j)}^{R_j} = 0$, ficando a Eq. (B.34) reduzida a $r_j^{R_j} = 0$.

Sendo os momentos estatísticos para o radical em cada fase definidos pela Eq. (B.35), os demais momentos podem ser desenvolvidos. Baseado no método de contribuição de grupos cinéticos proposto por Fernandes e Lona (2004), e no esquema cinético proposto na Tabela B.5, os momentos para o polímero vivo nas fases monômero e polímero são descritos conforme apresentado nas Eqs. (B.36)-(B.41):

Yuri Guerrieri, Tese D.Sc., PEI/UFBA - 2017

$$Y_{ij} = \sum_{n=1}^{\infty} n^{i} \cdot [R_n]_j \qquad i = 0, 1, 2, \dots \quad j = m, p$$
(B.35)

Momento de Ordem Zero para o Polímero Vivo

$$Y_{0m} = \sum_{n=1}^{\infty} [R_n]_m = \left(\frac{2 \cdot f \cdot \sum_{i=1}^{NI} k d_i \cdot [I_i]_m}{k_{tc} + k_{id}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(B.36)

$$Y_{0p} = \sum_{n=1}^{\infty} [R_n]_p = \left(\frac{2 \cdot f \cdot \sum_{i=1}^{NI} kd_i \cdot [I_i]_p}{k_{tc,p} + k_{td,p}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(B.37)

Momento de Ordem Um para o Polímero Vivo

$$Y_{1m} = \frac{2 \cdot f \cdot \sum_{k=1}^{M} kd_{k} \cdot [I_{k}]_{m} + (k_{p} + k_{fm}) \cdot [M]_{m} \cdot Y_{0m}}{(k_{tc} + k_{td}) \cdot Y_{0m} + k_{fm} \cdot [M]_{m}}$$
(B.38)

$$Y_{1p} = \frac{2 \cdot f \cdot \sum_{k=1}^{NI} kd_k \cdot [I_k]_p + ((k_p + k_{fm}) \cdot [M]_p + (k_{fp} + k_{db} + 0.5 \cdot k_{\beta}) \cdot Q_{2p}) \cdot Y_{0p}}{(k_{tc,p} + k_{td,p}) \cdot Y_{0p} + (k_{fp} + k_{db} + k_{\beta}) \cdot Q_{1p} + k_{fm} \cdot [M]_p}$$
(B.39)

Momento de Ordem Dois para o Polímero Vivo

$$Y_{2m} = \frac{2 \cdot f \cdot \sum_{k=1}^{M} k d_k \cdot [I_k]_m + (k_p \cdot (Y_{0m} + 2 \cdot Y_{1m}) + k_{fm} \cdot Y_{0m}) \cdot [M]_m}{(k_{tc} + k_{td}) \cdot Y_{0m} + k_{fm} \cdot [M]_m}$$
(B.40)

Yuri Guerrieri, Tese D.Sc., PEI/UFBA - 2017

$$Y_{2p} = \frac{\left(2 \cdot f \cdot \sum_{k=1}^{NI} kd_{k} \cdot [I_{k}]_{p} + (k_{p} \cdot (Y_{0p} + 2 \cdot Y_{1p}) + k_{fm} \cdot Y_{0p}) \cdot [M]_{p}\right)}{\left(+ (k_{fp} + k_{db} + 0.333 \cdot k_{\beta}) \cdot Y_{0p} \cdot Q_{3p}\right)}$$
(B.41)
$$(B.41)$$

Para representar o controle difusional presente na fase polímero as constante de terminação desta fase serão escritas acompanhadas por um índice *p*.

Assim, kp, ktc e ktd representam as constantes de terminação (por combinação e desproporcionamento) antes do controle difusional e as constantes kp_p , ktc_p e ktd_p representam as constantes de propagação e terminação na fase polímero (únida fase onde corre controle difusional). Uma forma simplificada de modelar este fenômeno é através da definição das constantes cinéticas da terminação como função da conversão (Fernandes e Lona, 2004), ou seja, em função da quantidade relativa de polímero no meio reacional. Neste caso, ela deve ser escrita como função da quantidade de polímero na fase polímero. Logo, é conveniente que ela seja escrita em função da fração mássica de polímero na fase polímero, x_{pol}^{p} , conforme apresentado nas Eqs. (B.42) e (B.43):

$$kp_{n} = kp_{n} \cdot \exp(-A \cdot x_{nol}^{p}) \tag{B.42}$$

$$kt_p = kt \cdot \exp(-B \cdot x_{pol}^p) \tag{B.43}$$

As constantes A e B devem ser ajustadas de forma a assegurar que $kp_p < kp$ (A > 0) e $kt_p < kt$ (B > 0).

Considerando que o reator é adiabático e o trabalho gerado pelo eixo do agitador é desprezível, o balanço de energia pode ser expresso conforme a Eq. (B.44):

$$\rho \cdot cp \cdot V \frac{dT}{dt} = cp_{IN_1} \cdot Q_{IN_1} \cdot (T_{IN_1} - T_{ref}) + cp_{IN_2} \cdot Q_{IN_2} \cdot (T_{IN_2} - T_{ref}) - Q_{OUT} \cdot cp \cdot (T - T_{ref}) - \Delta H_r \cdot r^M \cdot V \cdot Mw_m$$
(B.44)

B.11.2. Modelagem da Separação de Fases

Uma vez que o modelo proposto neste trabalho considera a existência de reações em ambas as fases, é necessário se determinar as concentrações das espécies em cada uma delas. Para isso, propõe-se o uso de parte do modelo de distribuição das espécies entre as fases proposto por Chan *et al.* (1993), contudo outra abordagem no uso do modelo termodinâmico. Aqui, para redução da complexidade do problema, outras considerações foram adotadas:

- A separação de fases pode ser descrita com base no critério de equilíbrio termodinâmico;
- A distribuição do iniciador e CTA entre as fases é definida a partir de um coeficiente de partição K_I e K_{CTA} [Eq.(B.45) e (B.46), respectivamente], que deve ser ajustado:

$$K_{I} = \frac{[I]_{m}}{[I]_{p}}$$

$$K_{CTA} = \frac{[CTA]_{m}}{[CTA]_{p}}$$
(B.45)
(B.46)

A concentração de iniciador e as constantes cinéticas de terminação em cada fase são quem definirão a distribuição de radiais livres nessas fases, conforme indicado nas Eqs. (B.34) e (B.35). À medida que os radicais reagem, há a tendência de migração do polímero formado para a fase polímero.

Para a solução do sistema de equações é necessária a definição dos volumes das fases. Como o volume do reator é constante e conhecido, basta calcular o volume de uma das fases e o volume da outra é calculado por diferença. Assim, o volume da fase polímero pode ser calculado conforme a Eq. (B.47):

$$V_p = v_p \cdot \left(\frac{W_{pol} \cdot \Phi_m}{MW_{mon}} + V \cdot Q_1\right)$$
(B.47)

Definindo a razão entre a massa de monômero e polímero na fase polímero como Φ_m , ela é calculada conforme a Eq. (B.48):

$$\Phi_{m} = \frac{W_{mon}}{W_{pol}} = \frac{\frac{W_{mon}}{W_{total}}}{\frac{W_{pol}}{W_{total}}} = \frac{\frac{W_{total} - W_{pol}}{W_{total}}}{\frac{W_{pol}}{W_{total}}} = \frac{1}{x_{pol}^{p}} - 1$$
(B.48)

Escolhendo-se calcular o volume da fase polímero, ele pode ser definido como função da fração de polímero (x_{pol}^p) e do volume molar na fase polímero (v_p) . Para tornar o modelo mais rápido, o modelo termodinâmico pode ser substituído por uma função, como indicado nas Eqs. (B.49) e (B.50):

$$x_{pol}^{p} = f_1(T, P, Mw)$$
(B.49)

$$v_p = f_2(T, P, Mw) \tag{B.50}$$

O ajuste dessas funções pode ser feito facilmente através de regressão multivariável ou outro ajuste não-linear. Contudo isso não será apresentado neste trabalho. Ambas as funções estão sendo desenvolvidas a partir de dados de equilíbrio termodinâmico para o sistema PEBD/etileno, gerados pela equação de estado PC-SAFT. Já a concentração do iniciador e do monômero nas fases podem ser definidas conforme as seguintes equações:

$$[I]_{p} = \frac{V \cdot [I] - V_{m} \cdot [I]_{m}}{V_{p}}$$
(B.51)

$$[M]_{p} = \frac{W_{p} \cdot \Phi_{m}}{V_{p} \cdot M w_{mon}}$$
(B.52)

$$[M]_m = \frac{V[M] - V_p \cdot [M]_p}{V_m}$$
(B.53)

B.11.3. Pesos Moleculares Médios

As características morfológicas do polímero estão diretamente ligadas ao mecanismo cinético. Propriedades como peso molecular, polidispersão, grau de ramificação e outras são comumente expressas por equações que variam de acordo com o esquema cinético. No caso das equações para o cálculo dos diferentes pesos moleculares, elas são comumente calculadas através do método dos momentos estatísticos.

O método dos momentos estatísticos tem por característica calcular os pesos moleculares médios dos polímeros a partir da contagem das diferentes espécies no meio reacional. Dessa forma, para o caso de uma reação em duas fases a contagem de espécies devem acontecer em ambas as fases. Assim os pesos moleculares médios numérico (\overline{Mn}), mássico (\overline{Mw}) e z (\overline{Mz}) dos polímeros podem ser expressos de acordo com as Eqs. (B.54)-(B.56). Nelas é possível se observar que os pesos moleculares dos polímeros são a contribuição dos pesos moleculares do polímero formado em cada fase.

$$\overline{Mn} = \frac{\sum_{j=p,m} (Q_{1j} + Y_{1j})}{\sum_{j=p,m} (Q_{0j} + Y_{0j})} \cdot Mw_{mon}$$
(B.54)

$$\overline{Mw} = \frac{\sum_{j=p,m} (Q_{2j} + Y_{2j})}{\sum_{j=p,m} (Q_{1j} + Y_{1j})} \cdot Mw_{mon}$$
(B.55)

$$\overline{Mz} = \frac{\sum_{j=p,m} (Q_{3j} + Y_{3j})}{\sum_{j=p,m} (Q_{2j} + Y_{2j})} \cdot Mw_{mon}$$
(B.56)

onde Y representa os momentos do polímero vivo, Q são os momentos do polímero morto, os índices 0, 1, 2 e 3 representam a ordem dos momentos e m e p representam as fases monômero e polímero, respectivamente.

Uma vez que a quantidade de polímero na fase monômero é muito pequena (Guerrieri *et al.*, 2012), então $Q_{i,m} \ll Q_{i,p}$. Uma aproximação interessante é considerar que a quantidade de polímero na fase monômero é zero, como proposto no modelo desenvolvido por Chan *et al.* (1993). Essa aproximação simplifica algumas equações no modelo e principalmente o sistema de equações a ser resolvido, a começar com a definição da Eq. (B.57) [gerada a partir da Eq. (B.31)]. Contudo essa aproximação só é segura se as condições operacionais do reator estiverem longe do *threshold point* ou o polímero tiver peso molecular bastante elevado, como já foi discutido previamente neste trabalho. De forma semelhante, os momentos do polímero vivo são bastante menores do que os momentos do polímero morto, assim $Y_{i,m} \ll Q_{i,m}$ e $Y_{i,p} \ll Q_{i,p}$, e por isso os momentos do polímero vivo podem ser retirados das equações para cálculo do peso molecular sem comprometer os resultados.

$$Q_i = Q_{i,p} \cdot \frac{V_p}{V} \quad i = 0,1,2,3$$
 (B.57)

A partir dessas simplicações as Eqs. (B.54)-(B.56) podem ser reescritas conforme as Eqs. (B.58)-(B.60):

$$\overline{Mn} = \frac{\sum_{j=m,p} \left(Q_{1j} + Y_{1j} \right)}{\sum_{j=m,p} \left(Q_{0j} + Y_{0j} \right)} \cdot Mw_{mon} \approx \frac{Q_1}{Q_0} \cdot Mw_{mon}$$
(B.58)

$$\overline{Mw} = \frac{\sum_{j=m,p} \left(Q_{2j} + Y_{2j} \right)}{\sum_{j=m,p} \left(Q_{1j} + Y_{1j} \right)} \cdot Mw_{mon} \approx \frac{Q_2}{Q_1} \cdot Mw_{mon}$$
(B.59)

$$\overline{Mz} = \frac{\sum_{j=m,p} \left(Q_{3j} + Y_{3j} \right)}{\sum_{j=m,p} \left(Q_{2j} + Y_{2j} \right)} \cdot Mw_{mon} \approx \frac{Q_3}{Q_2} \cdot Mw_{mon}$$
(B.60)

De forma semelhante ao realizado em sistemas reacionais homogêneos a polidispersão é calculada pela relação entre os pesos moleculares médios mássico e numérico [Eq. (B.61)]:

$$PD = \frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}}$$
(B.61)

B.12. Conclusões

Neste apêndice foram apresentados alguns fundamentos da modelagem cinética do processo de polimerização de etileno a alta pressão (HPPE). Embora questões fundamentais da cinética de polimerização já estejam bem definidos na literatura, eles foram tratados neste apêndice, porque alguns desses conceitos são necessários para o entendimento dos fenômenos e características do processo, e serão utilizados em desenvolvimentos futuros na continuação desse trabalho.

B.13. Conclusions

In this appendix we present some fundamentals of kinetic modeling of the ethylene polymerization process at high pressure (HPPE). Although fundamental questions of polymerization kinetics are already well defined in the literature, they have been treated in this appendix because some of these concepts are necessary for the understanding of the phenomena and characteristics of the process and will be used in future developments in the continuation of this work.

B.14. Referências

- Caliane, Erico. Modelagem e Simulação de um Reator Autoclave para Produção de Polietileno de Baixa Densidade, Dissertação de Mestrado, FEQ/Unicamp, 2005.
- Chan, W. M.; Gloor, P. E.; Hamielec, A. E. A Kinetic Model for Olefin Polymerization in High-Pressure Autoclave Reactors. *AICHe Journal*, v. 39, p. 111-126, 1993.
- Coutinho, F. M. B.; Mello, I. L., Maria, L. C. de S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 13, p. 1-13, 2003.
- Fernandes, F.A.N.; Lona, L. Introdução à Modelagem de Sistemas de Polimerização, São Carlos, SP: Editora Booklink, 2004.
- Ghiass, M.; Hutchinson, R. A. Simulation of Free Radical High-Pressure Copolymerization in a Multizone Autoclave: Model Development and Application. *Polymer Reaction Engineering*, v. 11, N. 4, p. 989-1015, 2003.
- Goto, S., Yamamoto, K., Furui, S.; Sugimoto, M. Computer Model for Commercial High Pressure Reactor Based on Elementary Reaction Rates Obtained Experimentaly. J. Appl. Polym. Sci., v. 36, p. 21-40, 1981.
- Guerrieri, Y.; Pontes, K. V.; Costa, G. M. N.; Embiruçu, M. A Survey of Equations of State for Polymers. INTECH, chapter 16, 2012.
- Gupta, S. K. Low Density Polyethylene (LDPE) Polymerization A review. *Current Science*, v. 56, n. 19, 1985.
- Kiparissides, C.; Verros, G.; MacGragor, J. F. Mathematical Modeling, Optimization, and Quality Control of High-Pressure Ethylene Polymerization Reactors – J.M.S. – Rev. Macromol. Chem. Phys, C33(4), p. 437-527, 1993.
- Pladis, P., Kiparissides, C. A Comprehensive Model for the Calculation of Molecular Weight-Long Chain Branching Distribution in Free-Radical Polymerization. *Chem. Eng. Sci.* v. 53, n. 18, p. 3315-3333, 1998.
- Pladis, P., Kiparissides, C. Dynamic Modeling of Multizone, Multifeed High-Pressure LDPE Autoclave. J. Appl. Polym. Sci. v. 73, p. 2327-2348, 1999.

- Rudin, A., Elements of Polymer Science & Engineering, 2. ed, Academic Press, 1998. eBook ISBN: 9780080505473, Hardcover ISBN: 9780126016857.
- Silva, J. L. Modelagem e Simulação de Reatores Autoclave para Produção de PEBD, Dissertação de Mestrado, DEQ/UFRGS, 2012.
- 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, 11, 2243-2261, 1992.

Apêndice C. Análise de Modelos de Mistura para Reatores Autoclave de Polimerização

Resumo

A modelagem de reatores autoclave para produção de polímeros pode ser muito complexa e em muitos casos é necessário um modelo de mistura adequado para descrever aspectos importantes do reator. Entre os modelos de mistura encontrados na literatura, não há um consenso sobre qual é o modelo mais apropriado. Em geral, estes modelos têm parâmetros que são capazes de representar a mistura não ideal da reação. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é apresentar uma análise detalhada de alguns modelos de mistura e sua capacidade de modelagem de um reator de autoclave industrial. O estudo foi desenvolvido considerando a produção de polietileno de baixa densidade em um reator de autoclave com múltiplas entradas de iniciador e monômero. As variáveis avaliadas foram o perfil de temperatura no reator e o consumo do iniciador. Os resultados indicaram que as diferenças entre os modelos são mais pronunciadas em relação aos seus aspectos de micro-mistura do que a sua qualidade e capacidade de representação adequada do comportamento do reator.

Palavras-chave: Reator Autoclave; Polimerização; Modelos de Mistura.

Appendix C. Analysis of Mixing Models for Polymerization Autoclave Reactors

Abstract

The modeling of autoclave reactors for polymer production may be very complex and in many cases an adequate mixing model is necessary to describe important aspects of the reactor. Among the mixing models found in literature, there is not an agreement about which one is the most appropriate model. In general these models have parameters that are capable to represent the non-ideal mixing of the reaction. In this context, the aim of this work is to present a detailed analysis of some Ap. C. Análise de Modelos de Mistura para Reatores Autoclave de Polimerização / Analysis of Mixing Models for Polymerization Autoclave Reactors

mixing models and their capacity of modeling an industrial autoclave reactor. The study was developed considering the production of low density polyethylene in an autoclave reactor with multiple initiator and monomer feeds. The evaluated variables were temperature profile in the reactor and initiator consumption. Results indicated that differences between the models are most pronounced regarding their micro-mixing aspects than their quality and capability of adequate representation of the reactor behavior.

Keywords: Autoclave Reactor; Polymerization; Mixture Models

C.1.Introduction

Low density polyethylenes are generally produced in autoclave reactors at high temperatures (180-300 °C) and pressures (1000-3000 atm). They are usually constituted by agitated vessels that operate under controlled conditions of temperature and pressure. These reactors are normally long vessels with a ratio length/ diameter as big as 20/1. Industrially, the reaction conditions (temperature, pressure, initiator concentration, among others) can be set separately in each zone to provide polymers with a large range of molecular weights (Kiparissiedes *et al.*, 1993). Consequently, it is required a reactor with multiple lateral feed. Typically, the heat transfer through the walls is limited, once they are thick enough to tolerate high pressures of operation, which induces its energy balance modeling as an adiabatic system. Therefore, the cooling is provided essentially by the inflow of cold monomer. Besides, the low residence time (30-90 s) also contributes significantly in the heat transfer of the system. For temperature control, the initiator is fed in different points of the reactor to provide a desired temperature profile.

Regarding the non-ideal mixing in autoclave polymerization reactors there is not a consensus about which mixing model is more adequate for modeling real reactors. A more detailed mixing model of polymerization reactors can be achieved using Computational Fluid Dynamic (CFD) as presented by Read *et al.* (1997) and other works in this way are available in literature. However, the utilization of CFD is not usual because it requires high computational effort. Moreover, it is possible to identify in literature several proposals of simplified mixing models. In general, they begin from the idea of segregation of the autoclave reactor through compartment models that were proposed to represent the imperfect mixing in this type of reactor. These models have in common fitting parameters to represent the non-ideality of the mixture which are adjustable using important process variables such as temperature profile in the reactor, initiator consumption and quality variables such as polymer molecular weight and polydispersity (although in general the quality variables are adjusted through the kinetic constants).

In this context, the aim of this work is to present a detailed analysis of some mixing models available in literature and their capacity of modeling an industrial autoclave reactor. The following models are evaluated: Donati *et al.* (1981); Chan *et al.* (1993); and Ghiass and Hutchinson (2004). They have structure and sufficient

Ap. C. Análise de Modelos de Mistura para Reatores Autoclave de Polimerização / Analysis of Mixing Models for Polymerization Autoclave Reactors

parameters to model multi-feed multi-zone reactors. The study was developed considering the production of low density polyethylene. For the kinetic model the reactions of initiation, propagation, chain transfer (to monomer and to polymer), termination by combination and disproportionation are considered. The kinetic constants presented by Chan *et al.* (1993) are used.

C.2. Mixing Models

In the following sections the models chosen for analysis in this work will be presented briefly. A summary of the model compartments is shown in Figure C.1 and further information and details of the equations can be found in the original works.



Figure C.1. Compartment models (blocks represent CSTR): a) DONATI; b) CHAN; and c) GH.

In their approach, Donati *et al.* (1981) proposed the use of compartments connected in series and with recycles between them. In this proposal, here referred to as DONATI, each compartment is considered as a CSTR (Continuous Stirred Tank Reactors) as shown in Figure C.1a. To evaluate aspects of mixing, the parameters that must be set are: i) number of compartments (N_v); and ii) recycle ratio for each zone (β_j), except for the top zone. The total volume of the reactor is defined by Eq. (VIII.1) and the recycle ratio for each zone by Eq. (C.2):
Ap. C. Análise de Modelos de Mistura para Reatores Autoclave de Polimerização / Analysis of Mixing Models for Polymerization Autoclave Reactors

$$V = \sum_{j=1}^{N_{\nu}} V_j \tag{C.1}$$

$$\beta_{j} = \frac{F_{R_{j-1}}}{\sum_{j=1}^{N_{\nu}} F_{f,j}}$$
(C.2)

In the model proposed by Chan *et al.* (1993), compartments (named by them as volume elements) are constituted by one CSTR and one PFR (Plug Flow Reactors) segments. To simplify numerical aspects, they approximate the PFR segment through a finite number of small CSTR, as illustrated in Figure C.1b. The central idea of this proposal, here referred to as CHAN, is to represent adequately the concentrations and temperature gradients along the autoclave reactor. The parameters that must be set to evaluate mixing aspects are: i) number of compartments (N_v); ii) volumetric fraction of the segment CSTR for each zone (Θ_j); iii) number of CSTR in the PFR segment for each zone (N_p); and iv) recycle ratio for each zone (β_j), except for the top zone. The total volume of the reactor, volumetric fraction of the CSTR segment and recycle ratio for each zone are defined by Eqs. (IV.1)- (IV.3), respectively:

$$V = \sum_{j=1}^{N_{\nu}} V_{j} = \sum_{j=1}^{N_{\nu}} \left(V_{j,1} + \sum_{i=2}^{N_{p+1}} V_{j,i} \right)$$
(C.3)

$$\theta_j = \frac{V_{j,1}}{V_j} \tag{C.4}$$

$$\beta_{j} = \frac{F_{R_{j-1}}}{\sum_{i=1}^{N_{v}} F_{f,j}}$$
(C.5)

In the model proposed by Ghiass and Hutchinson (2004), GH model, the compartment is constituted by three interconnected CSTR with recycle streams (Figure C.11c). The compartment reactors have recycle between them, represented by flow rates $f_{j,1}$ and $f_{j,2}$, but there is no recycle between the compartments. The central idea of this proposal is to properly represent the initiator decomposition around their feed points.

The model parameters are: i) number of compartments (N_v) ; ii) volumetric fraction (Θ_j) ; iii) volume factor (α_j) ; iv) multipliers adjustable factors of the flow feed $F_{f,j}$ ($\Delta_{j,1}$ and $\Delta_{j,2}$); and v) ratio between the recycle streams $f_{j,1}$ and $f_{j,2}$ ($\delta_{j,1}$ and $\delta_{j,2}$). Total volume of the reactor, volumetric fraction and recycle ratio inside the compartment of each zone are defined through Eqs. (C.6)-(C.8), respectively:

$$V = \sum_{j=1}^{N_{\nu}} V_j = \sum_{j=1}^{N_{\nu}} \sum_{i=1}^{3} V_{j,i}$$
(C.6)

$$\theta_{j} = 1 - \frac{V_{j,1} + V_{j,2}}{V_{j}} \quad ; \quad V_{j,2} = \alpha_{j} \cdot V_{j,1} \tag{C.7}$$

$$f_{j,1} = \delta_{j,1} \cdot \left(\Delta_{j,1} + \Delta_{j,2} \right) \cdot F_{f,j} \quad ; \quad f_{j,2} = \delta_{j,2} \cdot f_{j,1} \tag{C.8}$$

The mixing parameters of the compartment models can be organized as microand macro-mixing parameters. The macro-mixing parameters were designed to encompass material transport (convective and/or diffusional) effects between different compartments, while the micro-mixing parameters are related to the imperfection of the mixing within the compartment. Table C.1 shows a comparative summary between the mixing parameters of the models discussed in this work.

Compartment ModelMicro-mixingMacro-mixingReferenceDONATI- β_j, Nv Donati et al. (1981)CHAN θ_j, Np_j β_j, Nv Chan et al. (1993)GH $\theta_j, \alpha_j, \overline{\delta}_j, \overline{\Delta}_j$ NvGhiass e Hutchinson (2004)

Table C.1. Mixing parameters of the models studied

Not all parameters presented in this work are written in the same form as the original works. They were re-written to make the model more generic, even so maintaining their physical meanings. The N_{ν} parameter, *e.g.*, was defined to segregate the autoclave reactor, becoming a common parameter for all the mixing models based on compartment models. In a real reactor, the N_{ν} value will typically vary with its geometrical aspects and distribution of measurement points. High N_{ν} values reflect large

differences between the variables and properties at the top and bottom of the reactor, although zone to zone differences decrease asymptotically with increasing N_{ν} . The β parameter represents the mixing between the compartments (higher β values mean more perfect mixing), but it is not present in all models, such as in GH model. In their original work Ghiass and Hutchinson (2004) have defined the Δ parameters that allow the distribution of monomer between $V_{j,1}$ and $V_{j,3}$. However, they can be used optionally only to model the top of the reactor. The meanings and effects of the other parameters will be evaluated in the following section (no significant effects were observed varying α parameter, then none result is shown regarding it).

The energy balance defined in Eq. (C.9) is valid for all mixture models presented previously. parameters presented in this work are written in the same form as the original works. They were re-written to make the model more generic, even so maintaining

$$\rho \cdot cp \cdot V \frac{dT}{dt} = \sum_{i}^{N_{IN}} Q_i \cdot cp_i \cdot \left(T_i - T_{ref}\right) - cp \cdot \left(T - T_{ref}\right) \sum_{i}^{N_{OUT}} Q_i - \Delta H_r \cdot r_p \cdot V \cdot M w_{mon}$$
(C.9)

C.3. Results and Simulations

Some simulations were performed to compare the mixing models and to show the sensitivity of their parameters in steady state. To analyze the sensibility of these compartment models it was used some relevant variables such as temperature profile, initiator consumption and molecular weight (Mw). To observe the effect of each mixing parameter separately, simulations were performed varying the micro- and macro-mixing parameters. These simulations and discussions are shown below.

C.3.1. Micro-Mixing

This analysis is possible only for CHAN and GH models. For a single compartment, mixing parameters were studied and the plots below (Figure C.2 and Figure C.3.) show how they affect variables and properties of interest.

For CHAN model and the particular kinetics used, Figure C.2a shows how

adding segments (increasing N_p) allows a gradual increase in the temperature of each segment, avoiding an abrupt temperature rise of the current compartment. However, looking at the final temperature of each segment, it can be seen that with a higher number of segments, a smaller temperature is obtained which indicates that at higher temperatures termination overcomes propagation reaction and thus the temperature tends to be lower. It can also be seen that in all cases a smoother profile is generated by a larger number of segments. Regarding θ , it can be seen that smaller values result in higher temperatures because the mixing is more non-ideal and hence the reaction rates and the heat released are greater, which can be seen also by the increase initiator consumption shown on Figure C.2b. It shows the effect of θ in the global initiator consumption and its profile with the number of segments (N_p) . It can be seen that it requires more initiator when the number of segments increases, especially for $\theta = 0.8$. When the mixing is closer to ideal the initiator consumption tends to be lower. That is, the increase of the non-ideal mixing (decreased θ or increased N_p) increases the initiator consumption per kilogram of polymer produced, which is in agreement with the observations of van der Molen et al. (1982) and Chan et al. (1993).



Figure C.2. Effect of the volume fraction and number of segments in a single compartment of CHAN model: a) reaction temperature profile; and b) initiator consumption.

GH model has a behavior similar to CHAN model and mixing becomes more segregated as θ decreases [Eq. (C.7)]. By other way increasing δ_1 and δ_2 the compartment becomes well-mixed. Increasing θ does not result in any significant change in temperature profile in the simulations performed. Furthermore, the imperfect

mixing increases the initiator consumption as it was predicted by CHAN model, which can be seen in Figure C.3. a that shows the behavior of initiator consumption with Total Flowrate Recycle (*TFr*) [defined in Eq. (C.10)]. Equivalent behavior can be seen if it is compared with Flowrate recycle (*Fr*) [defined in Eq. (C.11)]. Both are functions of $\delta_{j,1}$ and $\delta_{j,2}$ which are adjustable parameters to represent the fraction of recycle to the first and second CSTR of GH compartment, and they increase as $\delta_{j,1}$ or $\delta_{j,2}$ increase. If *TFr* or *Fr* increases the compartment tends to a well-mixed model and it decreases the initiator consumption like CHAN model predicted as well. Similar behavior is observed in the segregation promoted by θ : initiator consumption increases as θ decreases (Figure C.3.).

$$TFr_{j} = \frac{f_{j,1} + f_{j,2}}{(\Delta_{j,2} + \Delta_{j,1}) \cdot F_{f,j} + f_{j,1} + f_{j,2}}$$
(C.10)

$$Fr_{j} = \frac{f_{j,1} + f_{j,2}}{(\Delta_{j,2} + \Delta_{j,1}) \cdot F_{f,j}}$$
(C.11)



Figure C.3. Effect of the volume fraction and recycle parameters in a single compartment: a) reaction temperature profile of GH model; and b) Effect of the volume fraction on molecular weight profile of CHAN model.

As it can be seen in Figure C.2a, the temperature profile rises gradually increasing the number of segments (N_p) in such a way that most of the polymer will be produced at lower and intermediate temperatures, resulting in a higher molecular weight polymer. In addition, the temperature profile is higher as the volume fraction (θ)

decreases, which results in a lower molecular weight because most of the polymer will be produced at higher temperatures. Figure C.3. b illustrates this behavior for CHAN model, showing how increasing the number of segments or decreasing the volume fraction (θ) increases the number average molecular weight. As observed previously, mixing becomes more segregated as the number of segments (N_p) increases or θ decreases. The molecular weight average is determined mainly by the competition between propagation and termination reactions and all these rates are affected by temperature. As well know, for some polymerization processes as the free radical polymerization of ethylene at high pressure, termination reactions are more favored than propagation with increased temperature, so that the number average molecular weight decreases with increasing temperature. In the single CSTR case, the entire polymer is produced at 519 K (controlled temperature) which is the lowest temperature and consequently it produces a higher molecular weight. When a CHAN one compartment model is used (varying θ and N_p) only part of the reaction occurs at 519 K and the remainder occurs at higher temperatures (Figure C.2a), thus some of the polymer produced has a lower molecular weight. Therefore, the non-ideal mixing leads to a lower molecular weight average than the ideal mixing. In this case, as well presented by Chan *et al.* (1993), increasing N_p increases the molecular weight because more polymer is produced at lower and intermediary temperatures.

C.3.2. Macro-Mixing

For multiple compartments, there are two additional mixing parameters to be studied. The recycle ratio (β_j) (nonexistent in the GH model) and the number of compartments (N_v). Obviously as the total volume of the reactor must be fixed, increasing N_v decreases the volume of each zone and therefore it may be necessary to re-estimate some micro-mixing parameters. For convenience, here only two compartments ($N_v = 2$) are used to analyze the effect of recycle ratio on the variables and properties of interest. Although it is possible to use different values for the volumes of each compartment in any of the models analyzed, and each combination of volumes generates different responses, it was not evaluated here. Here it was assumed that approximately 45% of the monomer feed (at 308 K) enters the first compartment (reactor top zone) and the remaining in the second. The temperatures of the first and

second compartments are controlled by initiator feed manipulation using PID controllers at set points of 519 and 548 K, respectively.

Figure C.4a shows the effect of recycle ratio (β) on temperature profile. As the recycle increases the temperature profiles become smoother. A higher β results in a lower residence time in the compartment, which increases the mixing. At higher recycles it gives a nearly flat temperature profile. Furthermore, it is also possible to observe the compartments temperatures modeled by DONATI model. In this case there is no intermediate temperature profile in the reactor because each compartment is represented by a single CSTR (see Figura IV.4a).



Figure C.4. Effect of mixing parameter for two compartments models: a) temperature profile; and b) initiator consumption.

Previously it was shown that the initiator consumption decreased with increasing mixing (for a single compartment, Figure C.2b). Figure C.4b shows that the increased mixing, now by increasing the recycle, has an opposite effect. In this case, larger amounts of high temperature material are recycled from the second to the first compartment, whose demand of initiator decreases. However, there is a great amount of fresh ethylene (cold) being fed in the second compartment (controlled at 548 K). This fresh ethylene promotes a cooling and due to it the demand of initiator for the second compartment increases in such a manner that the global demand of initiator also increases, and therefore the initiator consumption per kilogram of polymer increases as well. This behavior is opposite to that one presented by Chan *et al.* (1993) since on their paper most of the ethylene was fed at the top of the reactor. As can be seen in Figure

C.4a initiator consumption has a quite similar behavior when modeled by DONATI model. This underscores that even the most classical models of reactor segregation are quite functional.

Also in Figure C.4b it is possible to verify that N_p ($N_p = 2$ and $N_p = 5$) has no effect on the initiator consumption for $\theta = 0.9$, as can be seen by the overlapped response curves for the initiator consumption. For $\theta = 0.8$ ($N_p = 2$ and $N_p = 5$) the difference in these responses is a bit greater, but rather small, and overlapping increases with increased β parameter. This shows that in the modeling of a multi-zone autoclave reactor the initiator consumption can become insensitive to micro-mixing parameters. In other words, with increasing β the model tends to a well-mixing behavior (in the limit tends to a perfect mixture) in a way that the segregation promoted by N_p is negligible. This aspect was verified by Chan *et al.* (1993) themselves, who showed that the parameter N_p has much smaller influence on initiator consumption than do β or θ parameters.

C.4. Conclusions

This work presented a detailed analysis on three mixing compartment models. All models studied were capable to model multi-feed multi-zone autoclave reactors. Micro- and macro-mixing parameters are strongly correlated. Therefore, for a rigorous validation of an autoclave model they cannot be adjusted independently. Although some models have many adjustable parameters (such as GH model), many of them have almost no effect. To evaluate a multi-zone reactor, the evaluation of the mixing parameters cannot be made only for one compartment, because their tunings and meanings depend on the physical aspects of the reactor modeled. Even though mixing models can have equivalent parameters (such as CHAN and GH models), it is required attention because their effects may be opposed.

C.5. Conclusões

Este trabalho apresentou uma análise detalhada de três modelos de compartimentos de mistura. Todos os modelos estudados foram capazes de modelar reatores autoclave de múltiplas alimentações e múltiplas zonas. Os parâmetros de micro

e macro mistura são fortemente correlacionados. Portanto, para uma validação rigorosa de um modelo de autoclave eles não podem ser ajustados independentemente. Embora alguns modelos tenham muitos parâmetros ajustáveis (como o modelo GH), muitos deles não têm quase nenhum efeito. No caso da modelagem de um reator multizona, a avaliação dos parâmetros de mistura não pode ser feita apenas para um compartimento, porque os seus ajustes e significados dependem dos aspectos físicos do reator modelado. Mesmo que os modelos de mistura possam ter parâmetros equivalentes (como os modelos CHAN e GH), é necessária atenção porque seus efeitos podem ser opostos.

C.6. References

- Chan, W.-M.; Gloor, P. E.; Hamielec, A. E. A Kinetic Model for Olefin Polymerization in High-Pressure Autoclave Reactors. *AIChe Journal*, v. 39, n. 1, p. 111-126, 1993.
- Donati, G.; Gramond, M.; Langianni, E; Marini, L. Low Density Polyethylene in Vessel Reactors. *Ing. Chim. Ital.*, v. 17, p. 88-96, 1981.
- Ghiass, M.; Hutchinson, R. A. Simulation of Free Radical High-Pressure Copolymerization in a Multi-zone Autoclave Reactor: Compartment Model Investigation. *Macromol. Symp.*, v. 206, p. 443-456, 2004.
- Kiparissiedes, C.; Verros, G., MacGregor, J. F. Mathematical Modeling, Optimization, and Quality Control of High-Pressure Ethylene Polymerization Reactors – J.M.S. – Rev. Macromol. Chem. Phys, C33(4), p. 437-527, 1993.
- Read, N. K.; Zhang, S. X.; Ray, W. H. Simulation of a LDPE Reactor Using Computational Fluid Dynamics. *AIChe Journal*, v. 43, n. 1, p. 104-117, 1997.
- Van Der Molen, T.; Keonen, A.; Oosterwijk, H.; Van Der Bend, H. Light-Off Temperature and Consumption of 16 Initiators in LDPE Production. *Ing. Chim. Ital.* v. 18, p. 7-15, 1982.