

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Modelagem e Simulação de Equipamentos  
para Remoção de Voláteis de Polietileno**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Marcelo Bohrer Guarita

**Porto Alegre**

**2005**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

# **Modelagem e Simulação de Equipamentos para Remoção de Voláteis de Polietileno**

Marcelo Bohrer Guarita

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito  
parcial para obtenção do título de Mestre em  
Engenharia

**Orientadores:**

**Prof. Dr. Argimiro Resende Secchi**

**Profa. Dra. Lígia Damasceno Ferreira Marczak**

**2005**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Modelagem e Simulação de Equipamentos para Remoção de Voláteis de Polietileno*, elaborada por Marcelo Bohrer Guarita, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Eduardo Cassel

---

Prof. Dra. Keiko Wada

---

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

*And take upon 's the mystery of things,  
As if we were God's spies.  
– SHAKESPEARE, *Rei Lear*, v, 3*

*"E me deito ao comprido na erva,  
E, fecho os olhos quentes,  
Sinto todo o meu corpo deitado na realidade,  
Sei a verdade e sou feliz."  
– FERNANDO PESSOA, *Poesia completa de Alberto Caetano**

## **Agradecimentos**

Dedico este trabalho aos meus pais, José Augusto e Suzana, e meus irmãos, Felipe e Cláudia, pelo amor, pelo constante incentivo e pela formação dos meus ideais e propósitos de sempre buscar o crescimento como pessoa.

A Braskem S.A. e ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS que possibilitaram o apoio e a infra-estrutura indispensáveis para realização deste trabalho.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Argimiro R. Secchi e Profa. Dra. Lígia Marzack pela excepcional ajuda e contribuição ao trabalho, admiro vocês.

Aos amigos e colegas da Braskem S.A. e da UFRGS, principalmente a Adriane Simanke, Aline Renz, Fernanda Cunha, Mercedes Bizotto, Silvana Daut, Cid Miró, Enio Rubbo, Roberto Jiménez e Renato Bezerra pela pronta ajuda quando necessário e a Carolina Kauling e Maurício Cadore pela amizade e pela agradável convivência neste último ano.

## Resumo

Processos de polimerização de polietileno linear de baixa densidade em fase gás normalmente removem monômeros e outros hidrocarbonetos dissolvidos do polímero formado através de um sistema de stripping com nitrogênio ou vapor. A remoção é necessária para reduzir as perdas com monômero, assegurar baixos teores de componentes voláteis no polímero final exigidos pela legislação ambiental e reduzir riscos de explosão em silos e embalagens. Para construir uma metodologia de modelagem destes equipamentos especiais, os fenômenos de solubilidade e equilíbrio polímero-hidrocarboneto, bem como da difusividade multicomponente para polímeros são revistos e acoplados em um sistema de equações de transferência de massa e energia para um sistema de leito descendente com nitrogênio ou vapor em contracorrente. As equações diferenciais parciais para o modelo de leito descendente construído com as considerações acima são resolvidas através de diferenças finitas para as coordenadas axiais e por colocação ortogonal pelo método de elementos finitos para a coordenada radial utilizando o software gPROMS. Os resultados do modelamento são comparados com dados de equipamentos industriais utilizando nitrogênio e vapor. Para ajustar as condições industriais com o modelo proposto, o comprimento de difusão dentro da partícula teve que ser ajustado para considerar a influência da morfologia das partículas e da má distribuição de gás na transferência de massa. Logo, embora um entendimento do fenômeno de stripping de hidrocarbonetos pôde ser alcançado, uma melhor representação das ineficiências na transferência de massa é fundamental para melhorar a predição do modelo. Foi também observado que as condições de processo do reator de polimerização afetam a remoção de hidrocarbonetos, exigindo novas condições ótimas de stripping para cada produto. A metodologia formulada para equipamentos de stripping de polietileno pode ser utilizada para avaliação do impacto de novos polímeros no processo ou como linha base de dimensionamento de novos equipamentos já que há pouca literatura disponível neste campo.

## Abstract

Gas-phase linear low density polyethylene polymerization processes normally remove monomers and other dissolved hydrocarbons from the reacted polymer in steam or nitrogen stripping systems. The stripping is performed in order to decrease the monomer losses as well as to assure low volatile components in the final polymer to mitigate explosion risks and meet environmental standards. In order to increase the knowledge of these special equipments, the separation phenomena is reviewed and a mathematical model is developed for the counter-current steam or nitrogen stripping process to remove hydrocarbons from polyethylene under a moving-bed vessel. The modeling methodology takes into account the current polymer-solvent solubility and diffusion theories, the interphase equilibrium, the mass and heat transfer for a multicomponent diffusion-limited spherical polymer particle and the plug-flow and funnel-flow solid behavior. The partial differential equation (PDE) for the moving bed model built from the above considerations is solved by the method of lines using the finite differences method for the axial coordinates and orthogonal collocation in finite elements method for the radial coordinate using the gPROMS software. The modeling results are compared with industrial polyethylene stripping equipment data using nitrogen and steam. To fit the industrial conditions to the model, the diffusion length had to be adjusted to consider the particles morphology and gas distribution influence in the mass transfer. So, although a better stripping phenomena understanding could be reached, a correct representation of the mass transfer inefficiencies is crucial to increase the model prediction capability. It was also noted that the reactor process conditions affect the equipment performance asking new optimum stripping conditions for each reactor product. The formulated methodology for polyethylene stripping equipments can be used in the new process developments or as base line for new equipment sizing since a poor literature in this field is available.

# Sumário

<b>Capítulo 1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2. Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>4</b>
2.1    Processos de Polimerização .....	5
2.2    Equipamentos de Desvolatilização Sólida .....	7
2.3    Remoção de Monômeros de Polímeros .....	9
2.3.1    Determinação do mecanismo de transporte de massa.....	9
2.3.2    Modelos de CST controlados pela difusão .....	11
2.3.3    Modelos de leito descendente controlados pela difusão .....	13
2.3.4    Modelos com difusão multicomponente .....	14
2.3.5    Modelos com vapor.....	15
2.4    Caracterização do Polietileno.....	15
2.4.1    Cristalinidade .....	16
2.4.2    Temperatura de Fusão .....	18
2.4.3    Análise Morfológica da Partícula.....	19
2.5    Comportamento Fluido-Dinâmico das Partículas .....	21
2.5.1    Escoamento do sólido e do gás .....	21
2.5.2    Velocidades de fluidização e tamanho de partículas.....	22
2.5.3    Coeficientes Convectivos.....	23
<b>Capítulo 3. Solubilidade e Difusão de Hidrocarbonetos em Polímeros .....</b>	<b>25</b>
3.1    Solubilidade de Hidrocarboneto em Polímero .....	26
3.1.1    Modelo termodinâmico de Flory-Huggins.....	26
3.1.2    Simplificação de Flory-Huggins para Baixas Concentrações.....	31
3.1.3    Equações de Estado.....	31
3.2    Difusão em Polímeros .....	33
3.2.1    Teoria dos volumes livres .....	35
3.3    Métodos Experimentais.....	39
3.3.1    Método Gravimétrico .....	40
3.3.2    Método da Queda de Pressão .....	40
3.3.3    Método Cromatográfico .....	41
3.3.4    Outros métodos .....	42
3.4    Dados de Solubilidade e Difusão .....	43
3.4.1    Dados de Solubilidade .....	43
3.4.2    Dados de Difusividade .....	47
<b>Capítulo 4. Modelagem da Desvolatilização .....</b>	<b>53</b>
4.1    Equipamento para remoção de voláteis.....	53
4.2    Equacionamento para a esfera de polímero .....	56
4.2.1    Balanço de Massa na Esfera.....	58
4.2.2    Balanço de Energia na Esfera .....	61
4.3    Equacionamento dos agentes de desvolatilização.....	62
4.3.1    Balanço de Massa do Gás e do Vapor.....	62

4.3.2	Balanço de Energia do Gás ou Vapor .....	65
4.4	Equacionamento Geral de Leito Fluidizado.....	67
<b>Capítulo 5. Método Numérico .....</b>		<b>70</b>
5.1	Sistema de Resolução.....	71
5.1.1	Método das Linhas .....	71
5.1.2	Solução Numérica .....	73
5.2	Tempo de Resolução .....	74
5.3	Malha de Discretização .....	75
5.3.1	Malha Axial.....	76
5.3.2	Malha Radial .....	78
5.4	Estimação de Parâmetros .....	79
5.4.1	Estimação por mínimos quadrados .....	79
<b>Capítulo 6. Análise dos Resultados .....</b>		<b>81</b>
6.1	Morfologia da partícula.....	81
6.2	Análise de Sensibilidade e Comportamento .....	88
6.3	Estimação de Parâmetros .....	99
6.4	Projeto e Comparação entre equipamentos .....	107
6.5	Simulação da Desvolatilização .....	110
6.5.1	Análise da variação vazão de alimentação de polímero.....	116
<b>Capítulo 7. Conclusões e Sugestões .....</b>		<b>119</b>
<b>Capítulo 8. Bibliografia .....</b>		<b>122</b>

## Lista de figuras

Figura 2.1 – Processo UNIPOL de polimerização de polietileno (Jiang, 2002).....	6
Figura 2.2 – Desvolatilizadores em leito descendente com (a)nitrogênio e (b)vapor em contracorrente (Brod et al., 1988 e Di Brusco et al., 1982). .....	8
Figura 2.3 – Novos desvolatilizadores em leito descendente com eteno e nitrogênio em contracorrente, respectivamente (Yamamoto et al., 1998 e Wang, 1997). .....	8
Figura 2.4 – Desvolatilizador em leito fluidizado cruzado com nitrogênio (Qi e Krishnan, 1996).....	12
Figura 2.5 – Representação da estrutura cristalina do polietileno (Hemmingsen, 2000) .....	17
Figura 2.6 – Comportamento da cristalinidade do polietileno com a temperatura (Hemmingsen, 2000).....	18
Figura 2.7 – a) Proposta de crescimento da partícula de polímero (Martin e McKenna, 2002) e b) Face de esfera de polietileno cortada MEV Ampliação 103x (Kittilsen, 2001).....	19
Figura 2.8 – Dois tipos diferentes de escoamento de sólidos (Purutyán et al., 2004).....	22
Figura 3.1 – Rede de segmentos de solvente e polímero proposto por Flory e Huggins..	28
Figura 3.2 – Solubilidade de eteno e hexeno em LLDPE (Castro et al., 1987). .....	45
Figura 3.3 – Difusão do n-heptano em diversos tipos de polietileno (Lützow et al.,1999) .....	48
Figura 3.4 – Difusividade do n-hexano em HDPE em função da fração volumétrica de n-hexano (Hedenqvist e Doghieri, 2002). .....	49
Figura 4.1 – Representação esquemática de um equipamento de desvolatilização .....	54
Figura 4.2 – Representação da partícula de polímero descendente com nitrogênio em contracorrente.....	55
Figura 4.3 – Representação da partícula de polímero descendente com vapor condensante em contracorrente. ....	56
Figura 4.4 – Tamanho da esfera e caminho de difusão.....	57
Figura 5.1 – Representação da partícula de polímero descendente com nitrogênio em contracorrente.....	71
Figura 5.2 – Tempo do modelo com nitrogênio para chegar ao estado estacionário nas condições usuais de operação. ....	74
Figura 5.3 – Tempo do modelo com vapor para chegar ao estado estacionário nas condições usuais de operação .....	75
Figura 5.4 – Perfil da quantidade de hexeno no polímero (ppm peso) para quatro tamanhos de malha diferentes para condição normal .....	76
Figura 5.5 – Perfil da quantidade de hexeno no polímero (ppm peso) para quatro tamanhos de malha diferentes para condição extrema. ....	77
Figura 5.6 – Perfil da concentração de hexeno ao longo do raio do polímero para várias ordens de polinômio e número de pontos.....	78
Figura 6.1 – Distribuição de granulometria das amostras.....	83
Figura 6.2 – Intrusão incremental versus diâmetro dos poros das amostras 3 e 4. ....	84
Figura 6.3 – Intrusão acumulativa versus diâmetro dos poros das amostras 3 e 4 .....	85
Figura 6.4 – Análise de Calorimetria (DSC) das amostras 1 e 2. ....	87
Figura 6.5 – Microscopia MEV 22x das amostras 3 e 4 cortadas.....	88

Figura 6.6 – Perfil de variação da quantidade de hexeno em ppm com a altura do desvolatilizador para diversos valores de vazão de nitrogênio sobre vazão de polímero. ....	92
Figura 6.7 – Quantidade final de hexeno no polímero em ppm para diversos valores de razão de vazão de nitrogênio sobre polímero. ....	93
Figura 6.8 – Perfil de variação da quantidade de hexeno em ppm com a altura do desvolatilizador para diversos valores de vazão de polímero indicados como razão entre vazão de nitrogênio/polímero. ....	94
Figura 6.9 – Perfil de variação da quantidade de hexeno em ppm com a altura do desvolatilizador para diversos valores de difusividade. ....	97
Figura 6.10 – Perfil de variação da quantidade de hexeno em ppm com a altura do desvolatilizador para diversos raios de partícula. ....	98
Figura 6.11 – Perfil de variação da quantidade de hexeno em ppm com a altura do desvolatilizador para diversos valores de difusividade axial. ....	99
Figura 6.12 – Perfil de variação da quantidade de hexeno em ppm para os cinco casos estimados. ....	102
Figura 6.13 – Perfil de variação da quantidade de eteno em ppm para os cinco casos estimados. ....	103
Figura 6.14 – Perfil de variação da quantidade de hexeno em ppm para diversos valores de $fPI$ para nitrogênio. ....	104
Figura 6.15 – Perfil de variação da quantidade de hexeno em ppm para os três casos estimados de $fPI$ para nitrogênio. ....	105
Figura 6.16 – Perfil de variação da quantidade de hexeno em ppm para diversos projetos de equipamento de desvolatilização. ....	109
Figura 6.17 – Perfil de conteúdo molar de hexeno dentro da esfera considerando o efeito da difusão para diferentes posições de altura do equipamento de desvolatilização. ....	110
Figura 6.18 – Perfil de variação da quantidade de hexeno e eteno em ppm ao longo da altura do desvolatilizador. ....	111
Figura 6.19 – Variação da fração molar do gás ao longo da altura do equipamento de desvolatilização. ....	112
Figura 6.20 – Perfil da quantidade de água no polímero e da razão vazão de gás sobre ao longo da altura do equipamento de desvolatilização. ....	113
Figura 6.21 – Perfil de variação da temperatura e difusividade dentro do equipamento de desvolatilização. ....	114
Figura 6.22 – Perfil de variação da velocidade e da massa específica do gás. ....	115
Figura 6.23 – Perfil de variação pressão parcial do hexeno e taxa de dessorção ao longo do equipamento. ....	116
Figura 6.24 – Perfil de variação da quantidade de hexeno em ppm para o caso V-2 e com 70% da vazão alimentação de polímero. ....	117
Figura 6.25 – Perfis de temperatura do gás ascendente ao longo do desvolatilizador para os dois casos estudados. ....	117

## Lista de tabelas

<b>Tabela 2.1</b> – Propriedades de interesse dos principais tipos de polietileno (Peacock, 2000). .....	16
<b>Tabela 3.2</b> – Dados de difusividade de n-hexano em LLDPE. ....	50
<b>Tabela 3.3</b> – Resultado da estimação de parâmetros para a equação da difusividade do eteno e n-hexano em LLDPE. ....	51
<b>Tabela 3.4</b> – Correlação entre os parâmetros estimados para a equação da difusividade do eteno e n-hexano em LLDPE. ....	52
<b>Tabela 5.1</b> – Erro relativo entre a quantidade de hexeno no polímero (ppm peso) da malha de 80 pontos com as malhas de 40, 20 e 10 pontos.....	77
<b>Tabela 6.1</b> – Origem e caracterização das amostras de polietileno estudadas. ....	82
<b>Tabela 6.2</b> – Resultado da análise de porosimetria para as amostras de polietileno.....	84
<b>Tabela 6.3</b> – Condições operacionais e parâmetros para estudo de sensibilidade do modelo do desvolatilizador. ....	89
<b>Tabela 6.4</b> – Resultados da análise de sensibilidade da quantidade de hexeno no polímero para a desvolatilização com nitrogênio.....	91
<b>Tabela 6.5</b> – Resultados da análise de sensibilidade da quantidade de hexeno no polímero para a desvolatilização com nitrogênio: convecção e difusividade axial. ....	94
<b>Tabela 6.6</b> – Resultados da análise de sensibilidade da quantidade de hexeno no polímero para a desvolatilização com vapor. ....	96
<b>Tabela 6.7</b> – Resultados da análise de sensibilidade da quantidade de hexeno no polímero para a desvolatilização com vapor.....	98
<b>Tabela 6.8</b> – Condições e parâmetros de operação para desvolatilizadores operando com nitrogênio e vapor para cinco casos distintos.....	100
<b>Tabela 6.9</b> – Resultados da estimação de caminho de difusão para os cinco casos analisados. ....	101
<b>Tabela 6.10</b> – Condições e parâmetros de operação para desvolatilizadores operando com nitrogênio e vapor para cinco casos distintos.....	105
<b>Tabela 6.11</b> – Parâmetro de densidade da macro partícula considerando a porosidade para os cinco casos analisados. ....	106
<b>Tabela 6.12</b> – Resultados da estimação de caminho de difusão considerando a porosidade para os mesmos cinco casos analisados.....	106
<b>Tabela 6.13</b> – Condições e parâmetros para comparação da eficiência de desvolatilizadores operando com leito descendente com nitrogênio e vapor e leito fluidizado com nitrogênio. ....	107
<b>Tabela 6.14</b> – Dimensões e parâmetros necessários para remover o hexeno do polímero utilizando leito descendente e fluidizado.....	108
<b>Tabela 6.15</b> – Informações adicionais necessárias no projeto do equipamento de leito fluidizado operando com nitrogênio. ....	109

## Lista de Símbolos

Variável	Descrição	Unidade
$Ar$	número de Arquimedes	adim.
$a_i$	atividade da espécie $i$	$m^{-3}$
$a_t$	área da seção transversal	$m^2$
$a_v$	área de transferência de calor das esferas por volume de leito	$m^2/m^3$
$Bi$	Número de Biot	adim.
$B_i$	parâmetro para o cálculo da difusividade	-
$\bar{C}_{sf,i}$	concentração mássica média de um determinado solvente no polímero	$kg/m^3$
$\hat{C}_{sf,i}$	quantidade mássica média de um determinado solvente no polímero medida pela técnica Headspace	$kg/m^3$
$C_{s,i}^{inicial}$	conteúdo inicial de monômero no sólido	$kg/kg$
$\bar{C}_{s,i}(t)$	conteúdo médio do monômero $i$ na esfera	$kg/kg$
$C_{g,i}^*$	conteúdo na superfície da partícula em equilíbrio com o gás	$kg/kg$
$C_{s,i}^*$	conteúdo de equilíbrio ou solubilidade do solvente $i$ no polímero	$kg/kg$
$C$	concentração de polímero	$mol/kg$
$C_{s,i}$	conteúdo molar do solvente $i$ na esfera	$mol/kg$
$C_{s,i}$	Cap. 4 concentração do monômero $i$ ao longo do raio da partícula	$mol/kg$
$C_s$	concentração molar do solvente na esfera	$mol/kg$
$C_s^o$	Cap 2. concentração molar inicial do solvente na esfera	$mol/kg$
$C_s^*$	Cap. 2 concentração de equilíbrio do solvente na superfície da esfera com o meio de remoção	$mol/kg$
$C_{g,i}$	concentração molar dos gases presentes	$mol/m^3$

$Cp_s$	calor específico do polímero	J/kgK
$Cp_g$	Calor específico do gás a pressão constante	J/kgK
$D$	Cap. 2 difusividade mássica	cm <sup>2</sup> /s
$D$	Cap. 3 difusividade do solvente no polímero	cm <sup>2</sup> /s
$D_{AB}$	Difusividade mássica do solvente no nitrogênio ou vapor	cm <sup>2</sup> /s
$D_0$	constante pré-exponencial de difusividade	-
$D_i$	difusividade própria	cm <sup>2</sup> /s
$D_{ik}$	difusividades mútuas	cm <sup>2</sup> /s
$Db$	difusividade efetiva axial	cm <sup>2</sup> /s
$D_{i,j}$	difusividade principal e cruzada dos solventes $i$ e $j$ no polímero	cm <sup>2</sup> /s
$D_{m,i}$	difusividade efetiva do monômero	cm <sup>2</sup> /s
$d_p$	diâmetro da partícula	m
$D_{m,i}$	difusividade efetiva	cm <sup>2</sup> /s
$e$	porosidade da partícula	adim.
$E(t)$	distribuição do tempo de residência das partículas	adim.
$E$	energia molar	J/mol
$E_i$	Parâmetro para o cálculo da difusividade	-
$\Delta E_{VAP}$	energia necessária para vaporização do solvente ou polímero	J/mol
$\Delta G_{mix}$	energia livre da mistura	J/mol
$\Delta H_{mix}$	entalpia da mistura	J/mol
$\Delta S_{mix}$	entropia da mistura	J/molK
$\Delta H_{VAP}$	entalpia de vaporização	J/mol
$\Delta H_u$	calor de fusão	J/mol
$\Delta H_s$	calor de vaporização do solvente	kcal/kg
$\Delta H_{vapor}$	calor latente do vapor	kcal/kg

$h_p$	coeficiente de transferência convectiva de calor gás-sólido	J/m <sup>2</sup> Ks
$H$	altura	m
$k$	Cap. 2 coeficiente convectivo de transferência de massa	m/s
$k$	constante de Boltzman	J/Kmolécula
$K_{11}, K_{21}, K_{12}$ e $K_{22}$	parâmetros para o solvente puro e o polímero	-
$k_{g,i}$	coeficiente de transferência de massa convectiva	m/s
$k_g$	Condutividade térmica do gás	W/mK
$k_{s,i}^*$	constante de solubilidade do solvente no polímero amorfo	mol/l atm
$m$	Cap. 2 Constante de equilíbrio entre a concentração de solvente no polímero e no gás	adim.
$M_j$	massa molecular do componente j no sistema	kg/kgmol
$M_j$	massa molecular do componente j	kg/kgmol
$Mw_i$	massa molecular	kg/kgmol
$Mw_i$	massa molar média do solvente i	kg/kgmol
$\dot{m}_{ag}$	taxa de água condensada sobre a partícula	kg/s
$\dot{m}_s$	Taxa mássica de polímero	kg/s
$Nu$	Número de Nusselt	adim.
$n_i$ e $n_j$	número de moléculas de solvente e polímero	moléculas
$n$	Referência ao polímero	-
$q_{ag}$	taxa de condensação do vapor de água	g/m <sup>3</sup> s
$q_{s,i}$	taxa difusiva de dessorção dos componentes	m <sup>3</sup> mol/ kg/s
$p_i^*$	pressão parcial de equilíbrio	Pa
$p_i$	pressão parcial do solvente i no gás	Pa
$P_0$	pressão na alimentação de gás	Pa
$p_i(z)$	pressão parcial dos componentes	Pa

$p_i$	pressão parcial do solvente no gás	Pa
$p_i^{sat}$	pressão de saturação do componente i	Pa
$Pr$	Número de Prandtl	adim.
$R_{partícula}$	raio médio da partícula	m
$Ri$	raio	m
$r$	posição radial da esfera	m
$R$	raio do caminho de difusão	m
$Re$	Número de Reynolds	adim.
$R_g$	constante dos gases	kJ/kmolK
$Sc$	número de Schimidt	adim.
$Sh$	número de Sherwood	adim.
$\Delta S_{mix}$	entropia da mistura	J/molK
$T_s$	temperatura média do sólido na seção radial	K
$T_g$	temperatura do gás	K
$T_w$	temperatura da parede	K
$T_{s,entrada}$	temperatura de entrada do sólido	K
$T_{s,inicial}$	temperatura da condição inicial	K
$T_{gi}$	temperatura de transição vítrea do componente i	K
$Te(z)$	temperatura de equilíbrio do vapor	K
$T_{gi}$	temperatura de transição vítrea do componente i	K
$t$	tempo	s
$T$	temperatura do sistema	K
$T_m$ ou $T_m^o$	temperatura de fusão	K
$T_S$	temperatura média do sólido na seção radial	K
$T_c$	temperatura crítica do solvente	K
$V_i$	volume molar	m <sup>3</sup> /mol
$V_i$	Cap. 3 volume do solvente	m <sup>3</sup>
$V_j$	volume molar ocupado pelo polímero	m <sup>3</sup>

$\hat{V}_{HF}$	volume específico de solução polímero-solvente na fase amorfa	m <sup>3</sup> /kg
$V_i$	velocidade média de fricção	m/s
$\hat{V}_j$	volume específico parcial	m <sup>3</sup> /kg
<i>Vol. Intrusão</i>	Cap. 2 volume de intrusão de mercúrio por grama de material	ml/g
$v_i$	velocidade do componente <i>i</i> na mistura	m/s
$v_s$	velocidade do sólido	m/s
$v_g$	velocidade intersticial do gás	m/s
$x_i$	fração mássica das partículas de tamanho $d_i$	kg/kg
$x_{p,i}$	fração mássica das partículas com raio $R_i$	kg/kg
$x_i(z)$	fração mássica da mistura gasosa	kg/kg
$y_{vapor}$	fração molar de vapor no gás	kg/kg
$X$	crystalinidade	adim.
$\alpha$	parâmetro de ajuste	-
$\alpha_j$	constantes	-
$\varepsilon$	porosidade	-
$\gamma$	fator de sobreposição	-
$\delta^2$	interações polímero-polímero e polímero-solvente	-
$\zeta_{ij}$	fator de fricção entre as moléculas <i>i</i> e <i>j</i>	adim.
$\theta$	tempo de residência do leito fluidizado	s
$\mu$	viscosidade do gás	cP
$\mu_g$	Cap. 4 viscosidade média do gás	cP
$\mu_g$	viscosidade da mistura	cP
$(\mu_i - \mu_i^o)$	variação de potencial químico da espécie <i>i</i>	J/mol
$\mu_i$	potencial químico	J/mol
$\xi$	fator de fricção	adim.
$\zeta_{ij}$	fator de fricção entre as moléculas <i>i</i> e <i>j</i>	adim.

$\rho_j$	massa específica da espécie $j$	$\text{g/cm}^3$
$\rho_{ag}$	massa específica da água condensada	$\text{g/cm}^3$
$\rho_{material}$	massa específica do material a ser analisado	$\text{g/cm}^3$
$\rho_m$	massa específica do gás	$\text{g/cm}^3$
$\rho^j$	densidade	$\text{g/cm}^3$
$\rho_{PEamorfo}$	massa específica do polietileno amorfo	$\text{g/cm}^3$
$\rho_g$	massa específica do gás	$\text{g/cm}^3$
$\rho_{gi}(z)$	massa específica individual para cada componente individual da mistura gasosa	$\text{g/cm}^3$
$\rho_s$	massa específica do sólido	$\text{g/cm}^3$
$\rho_p$	massa específica do polímero	$\text{g/cm}^3$
$\tau$	tortuosidade	adim.
$\theta$	tempo de residência no leito fluidizado	s
$v_{1}^*$	volume específico crítico do solvente	$\text{m}^3/\text{kg}$
$v_{2}^*$	volume específico crítico do polímero	$\text{m}^3/\text{kg}$
$\chi_{ij}$	parâmetro de interação entre o solvente $i$ e polímero $j$	-
$\chi$	parâmetro de interação polímero solvente	-
$w_1$	fração mássica do solvente	$\text{kg/kg}$
$w_2$	fração mássica do polímero	$\text{kg/kg}$
$\phi_1$	fração volumétrica do solvente no polímero	$\text{m}^3/\text{m}^3$
$\phi$	esfericidade da partícula	adim.
$\phi_i$ e $\phi_j$	frações volumétricas do solvente e do polímero na mistura	$\text{m}^3/\text{m}^3$
$X$	cristalinidade do polímero	%
$\Omega$	número de possíveis conformações que a cadeia polimérica pode assumir	adim.

---

# Capítulo 1.

## Introdução

Em todos os processos de polimerização de poliolefinas — *slurry*, *bulk* e fase gás — após a reação de polimerização, o polímero é retirado do reator levando consigo monômeros e/ou um diluente. Para separação do polímero, do inerte e dos monômeros não reagidos, esta corrente segue para a etapa de desvolatilização do polímero, que consiste de uma série de equipamentos com a função de remover estes solventes do produto final.

Os principais objetivos da etapa de desvolatilização são: recuperar monômeros não reagidos; reduzir emissões atmosféricas aos níveis exigidos pelo órgão ambiental; evitar explosões em silos e equipamentos de processamento; retirar oligômeros e melhorar propriedades mecânicas do produto; reduzir odores de hidrocarbonetos; inativar catalisador pela injeção de água e evitar degradação.

Apesar do grande esforço para a modelagem da reação de reatores de polimerização, o aspecto da absorção e dessorção dos hidrocarbonetos e outros gases no polímero, e suas conseqüências, não é, na maioria das vezes, tratada de uma forma completa. Apesar de existirem inúmeras patentes a respeito de desvolatilizadores, ou equipamentos pós-reator para remoção de monômeros não reagidos de polímeros, há muito pouca literatura científica que trate da modelagem e otimização destes equipamentos.

O desenvolvimento de um modelo para simulação é de grande utilidade para a análise de processo, projeto e otimização. Entretanto, a confecção do mesmo é complexa, pois requer uma estimativa da solubilidade multicomponente dos solventes no polímero e a resolução do problema de difusão multicomponente dos solventes no polímero, tudo isso aplicado a um sistema formado de um leito de polímero descendente em contra-corrente com gás inerte ou vapor d'água saturado,

Para que o modelo produza resultados robustos também é necessário o prévio conhecimento detalhado do equipamento e do sólido a desvolatilizar, das condições de operação do reator de polimerização e das etapas pelas quais o polímero passa. Outro aspecto importante é saber se no leito de partículas há formação de canais preferenciais, de aglomerados, ou mesmo, se as condições analisadas não são de um regime de leito fluidizado.

Com o conhecimento e bom uso de todas estas informações é possível determinar a quantidade de hidrocarbonetos final no polímero, uma vez conhecidas as condições gerais de operação e construção do equipamento

O objetivo deste trabalho é analisar e descrever os principais aspectos que influenciam na remoção de voláteis de polietileno e construir uma metodologia para modelagem de um equipamento para retirada dos hidrocarbonetos presentes no polímero que saem de um reator de polimerização utilizando gás inerte ou vapor d'água saturado. Com este conhecimento será então possível predizer condições limites de operação e dimensionar equipamentos de desvolatilização ou retificação final.

Este trabalho está organizado de forma a apresentar o problema da remoção de voláteis em todos os aspectos nos dois próximos capítulos.

No Capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica sobre desvolatilizadores abordando os tópicos de processos de polimerização, equipamentos industriais, modelos utilizados na literatura e a caracterização do polietileno quanto às propriedades importantes para a desvolatilização, como a cristalinidade e morfologia. No final, é analisada a importância do regime de escoamento do sólido e do gás dentro do equipamento.

Devido à grande importância e especificidade do assunto, o tema de solubilidade e difusão de solventes em polímeros é visto com mais detalhes no Capítulo 3. São mostradas as teorias mais aceitas referente ao assunto, os métodos experimentais e os valores mais comuns de solubilidade e difusividade de hidrocarbonetos em polietileno encontrados na literatura.

Os modelos construídos de acordo com a revisão apresentada nos Capítulos 2 e 3 são apresentados no Capítulo 4. Sendo que a proposta de modelagem de um leito descendente com nitrogênio e com vapor d'água saturado é colocada e justificada. Este capítulo 4 contém também um modelo de leito fluidizado cruzado para comparação com os modelos de leito descendente previamente descritos.

O capítulo 5 apresenta o método numérico utilizado para resolução do problema de equações diferenciais parciais. Os resultados do modelo utilizando condições operacionais dos desvolatilizadores dos processos industriais Unipol e Spherilene, bem como sua análise, é abordado no Capítulo 6.

A análise final do trabalho, conclusões e sugestões para a continuidade do trabalho encontram-se no capítulo 7.

## Capítulo 2.

### Revisão Bibliográfica

A desvolatilização de polímero é um processo de separação em que um ou mais componentes voláteis são removidos da matriz polimérica. A maioria dos processos utilizados atualmente para produção de polímeros incorpora esta Operação Unitária em uma ou mais situações, como meio de recuperar monômeros não reagidos ou solventes utilizados na polimerização e/ou para purificar o produto final.

Uma variedade de métodos e equipamentos são industrialmente utilizados para separação destes voláteis. A separação pode ocorrer no estado sólido ou no estado fundido. Exemplos do primeiro item incluem a polimerização sólida de poliésteres e a remoção de voláteis de um polímero através de secagem, enquanto que a remoção de voláteis através de “vent” de extrusoras ou vasos de flash de polietileno fundido de baixa densidade são exemplos do segundo método.

Na prática industrial, a desvolatilização no estado sólido é mais similar a um processo de secagem, justificando a revisão de modelos de remoção de voláteis e de secagem utilizando um gás inerte como nitrogênio ou vapor. Como também se trata de um processo de escoamento de sólidos, se procura verificar o impacto do escoamento na característica e eficiência do equipamento de desvolatilização.

A remoção de voláteis em estado fundido não será abordada por não ser comum em processos de produção de polietileno em reatores fase gás.

## 2.1 Processos de Polimerização

Os dois processos de polimerização de polietileno de interesse neste trabalho são as tecnologias UNIPOL e Spherilene. O processo UNIPOL da Dow Chemical foi o primeiro processo de polimerização em fase gás a ser utilizado comercialmente, com o primeiro reator sendo construído em 1968. Inicialmente o processo foi concebido para a produção de polietileno de alta densidade (HDPE) e posteriormente estendido para a produção de polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) em 1975 e utiliza um leito descendente com nitrogênio em contra-corrente para a retificação do polímero final. O processo Spherilene da Basell também opera em fase gás produzindo LLDPE e HDPE. Os hidrocarbonetos residuais presente no polímero são removidos em um equipamento de leito descendente operando com vapor d'água saturado.

Na Figura 2.1 é exibido um fluxograma do processo Unipol para produção de LLDPE e HDPE. O processo consiste de um reator de polimerização, onde, de acordo com o produto desejado, são adicionados teores variados de monômero eteno e comonômero buteno ou hexeno para formação do polímero, além do catalisador responsável pela reação. Após a descarga de polímero do reator, começa a etapa de desvolatilização, para separação do polímero e recuperação dos gases por despressurização, constituída pelo sistema de descarregamento de produto. O polímero, já com pressão reduzida e parcialmente desvolatilizado, é encaminhado então ao vaso de purga, que consiste em um vaso de leito de polímero descendente com vazão de nitrogênio em contra-corrente para remoção dos hidrocarbonetos residuais. Depois da passagem por este desvolatilizador, o polímero é então encaminhado à unidade de aditivação e extrusão final.

Como cada produto possui diferentes composições de hidrocarbonetos, é possível fazer um ajuste das condições de vazão de nitrogênio e tempo de residência no vaso de purga para cada tipo de condição operacional.

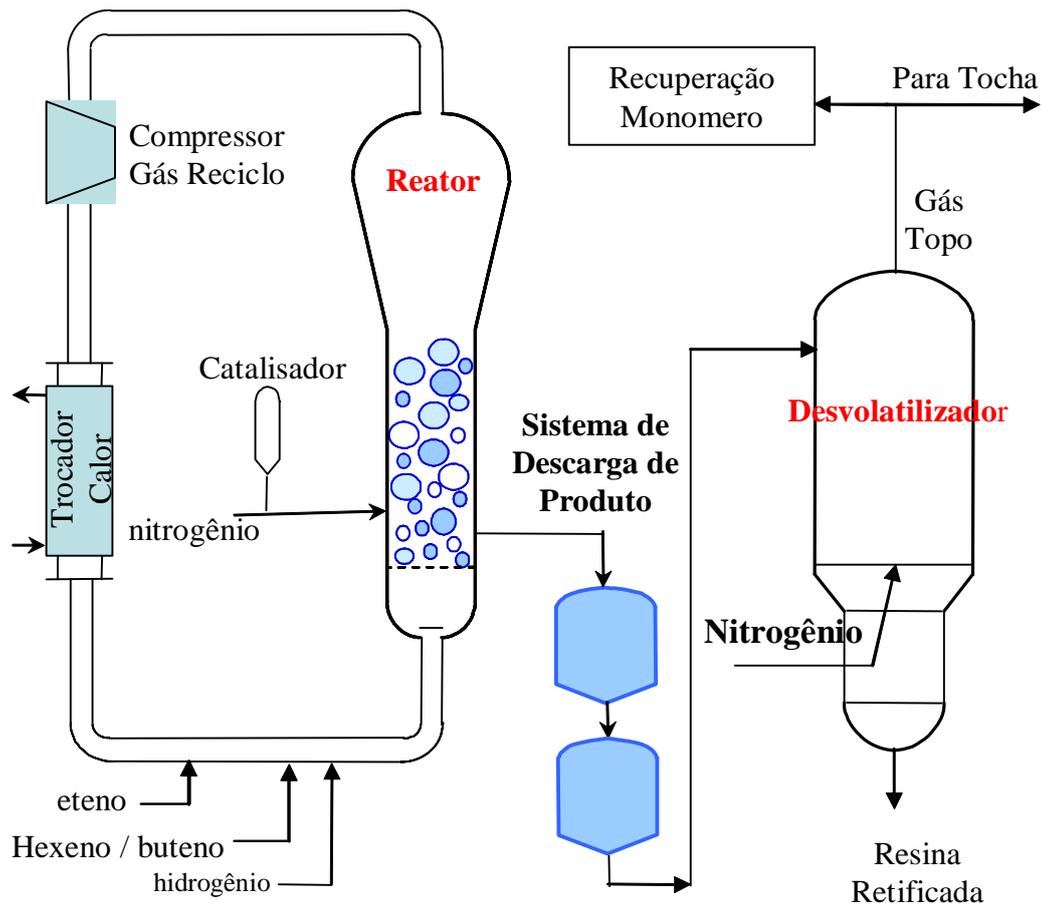


Figura 2.1 – Processo UNIPOL de polimerização de polietileno (Jiang, 2002)

O processo Spherilene comercializado a partir de 1993 pela Basell utiliza dois reatores fase gás em série, para a produção de polietileno, com a adição de comonômeros buteno ou hexeno. O catalisador utilizado é do tipo Ziegler-Natta heterogêneo alimentado a partir de dois reatores loop de prépolimerização em série.

Neste processo, a remoção final dos hidrocarbonetos presentes no polímero é através de um equipamento especial onde o polímero em leito descendente encontra vapor d'água saturado em contra-corrente. O vapor que sai pelo topo carrega junto o hidrocarboneto retirado do polímero. O polímero retificado apresenta uma quantidade de vapor de água condensado, e por isso, ao sair do desvolatilizador passa por um equipamento de secagem com nitrogênio.

## 2.2 Equipamentos de Desvolatização Sólida

Para a separação do polímero do monômero não reagido e inertes presentes nos processos de produção de polietileno, os seguintes processos e equipamentos são utilizados: centrífugas para separação e concentração de lama, vasos de despressurização e separação, linhas de transporte aquecidas, vasos de leito fluidizado com nitrogênio (uso em secagem e remoção de voláteis) e equipamentos de leito descendente em contracorrente com nitrogênio, vapor ou eteno, este último muito utilizado em retificação.

Comum a quase todos os processos de polimerização, os vasos de despressurização são utilizados como primeira grande separação de monômeros do polímero utilizando o gradiente de pressão, Bogdanovic et al. (1994). Entretanto, segundo Buchelli et al. (2004), estes vasos não trabalham no equilíbrio devido ao seu baixo tempo de residência e, portanto, sobrecarregam os sistemas a jusante quando não corretamente projetados.

Khare et al. (2002), modelando os processos *slurry* de HDPE, mostram que equipamentos de leito fluidizado com fluxo cruzado são utilizados para remoção de hexano residual do polímero, tendo Qi e Krishnan (1996) efetuado a sua modelagem.

Os equipamentos de retificação de polímero de leito descendente em contracorrente com um gás inerte ou vapor, são alvo de inúmeras patentes e utilizados nos principais processos de produção de poliolefinas. A Figura 2.2(a) apresenta o equipamento utilizado no processo UNIPOL da Dow Chemical que emprega nitrogênio (Brod et al., 1988) enquanto que na Figura 2.2(b) mostra o desvolatilizador utilizado nos processos Spheripol para polipropileno e Spherilene para polietileno LLDPE e HDPE da Basell que empregam vapor (Di Brusco et al., 1982).

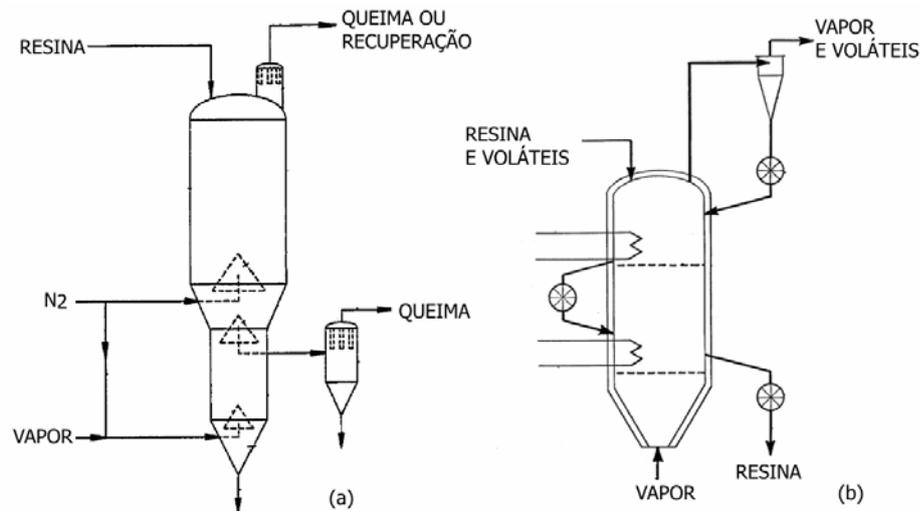


Figura 2.2 – Desvolatilizadores em leito descendente com (a)nitrogênio e (b)vapor em contracorrente (Brod et al., 1988 e Di Brusco et al., 1982).

Para a melhoria das condições de fluidez do polímero e redução dos custos de equipamentos auxiliares e de energia para recuperação de monômero dos processos industriais, o desenho e as condições de processo destes equipamentos estão sendo continuamente estudadas e melhoradas, conforme relatam as patentes de Yamamoto et al. (1998) e Wang (1997), cujos desenhos dos equipamentos propostos estão na Figura 2.3.

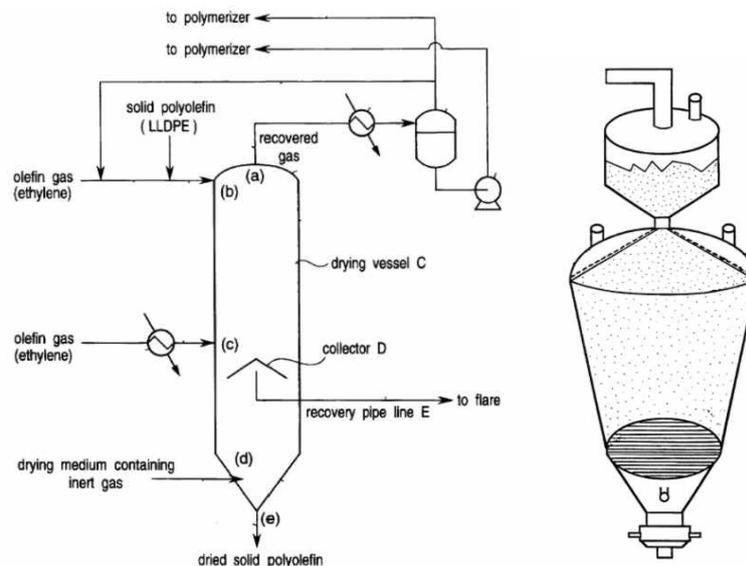


Figura 2.3 – Novos desvolatilizadores em leito descendente com eteno e nitrogênio em contracorrente, respectivamente (Yamamoto et al., 1998 e Wang, 1997).

A proposta de Yamamoto et al. (1998) tem como objetivo reduzir a quantidade de nitrogênio no gás de topo e logo facilitar o retorno deste gás ao reator. Para isto, eles dividem o desvolatilizador em duas seções; a seção superior utiliza eteno como gás de remoção e a seção inferior emprega nitrogênio para remover o eteno. Entre as seções há um dispositivo para remover o nitrogênio e eteno de modo a isolar as atmosferas das duas seções.

Wang (1997) propõe um equipamento que permite a operação com maior velocidade de gás de purga para desvolatilizar polímeros que possuem tendência a aglomeração.

## **2.3 Remoção de Monômeros de Polímeros**

Metha (1996) afirma que o processo de desvolatilização sólida pode ser aproximado por um processo de secagem. Entretanto, as características do mecanismo de transporte de massa considerados para a água e para os solventes utilizados em polímeros devem ser analisados. Burgscheweiger e Tsotsas (2002) colocam que a modelagem dos processos de secagem utilizando leito fluidizado contínuo pode utilizar dados cinéticos que englobam os efeitos de convecção e difusão ou considerar um processo controlado apenas pela difusão.

### **2.3.1 Determinação do mecanismo de transporte de massa**

Segundo Chen et al. (2000), a associação de umidade em um meio poroso é extremamente complexa, pois mais de um tipo de sorção poderá estar associada: *bulk*, capilar, sorção física e química. A natureza da associação entre o sólido e o meio externo é dada pelas curvas de equilíbrio.

Para o caso da água, o primeiro estágio do transporte de massa seria a remoção do tipo *bulk* (água livre) e capilar (água ligada) para então remover o que está sorvido física e quimicamente (água ligada), geralmente mais encontrada em materiais com boa compatibilidade entre soluto e solvente, não higroscópicos.

Nos processos normais de secagem em batelada, Chen e Pei (1989) e Geankapolis (1993) dividem a curva de secagem em três períodos: período de taxa constante de secagem, quando há presença contínua de um filme de líquido; primeiro período de queda na taxa, quando há presença do filme de líquido mas também de zonas secas; e, segundo período de queda na taxa de secagem caracterizado pela presença de somente zonas secas. Neste último período o processo é comandado pela difusão do solvente na partícula até a superfície ou pelo mecanismo de capilaridade. A presença e tamanho de cada período é função das condições de operação e do material a ser seco.

Segundo Qi e Krishnan (1996) o processo de remoção de voláteis de HDPE torna-se controlado pela difusão quando a concentração de hexano cai abaixo de 4% em um processo de secagem com nitrogênio, ou seja, a superfície da partícula está praticamente seca. Esta consideração é usualmente adotada devido a dois motivos: o primeiro porque o hidrocarboneto solubilizado na partícula é gasoso nas condições de operação do equipamento; o segundo porque o transporte difusivo é dominante frente ao transporte convectivo.

Além do equilíbrio termodinâmico dos hidrocarbonetos leves, que resulta na inexistência de solvente líquido livre nos poros da partícula e elimina, inclusive, o fenômeno de remoção por capilaridade, as partículas com monômeros solubilizados ainda estão reagindo e fornecendo calor para remoção dos solventes residuais. Hidrocarbonetos leves são olefinas cuja pressão de vapor é bem menor que a pressão de operação de equipamento.

O solvente presente na partícula, quando transportado até o meio externo, encontra a resistência difusional na partícula e a resistência do transporte convectivo na superfície da mesma. Igualando os fluxos difusivo e convectivo na superfície da partícula em um processo de equilíbrio que segue a lei de Henry, van Ballegooijen et al. (1997) mostram que a razão entre as resistências pode ser aproximada pelo número de Biot:

$$Bi = \frac{kmR}{D} \quad (3.1)$$

onde  $R$  é o raio da partícula,  $m$  é a constante de equilíbrio entre a concentração de solvente no polímero e no gás,  $k$  é o coeficiente convectivo de transferência de massa e  $D$  é a difusividade mássica do solvente no polímero. O processo é controlado pela difusão quando o número de Biot é muito maior que  $10^3$  (Kannan et al., 1994).

Para o caso comum de desvolatilizadores de polietileno tem-se os seguintes valores para estas constantes:  $R = 5 \times 10^{-4}$  m,  $m = 0,075$ ,  $k = 0,02$  m/s e  $D = 1 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, o que resulta em um valor muito maior que a unidade.

$$Bi = \frac{k(0,02)m(0,075)R(5 \times 10^{-4})}{D(1 \times 10^{-11})} = 75.000 > 1000 \quad (3.2)$$

Uma comparação similar de fluxos convectivos e difusivos foi efetuada por Colakyan e Eisinger (2003) obtendo valores da mesma ordem de grandeza. No presente trabalho, como o número de Biot é muito maior que  $10^3$ , a modelagem de remoção de voláteis leves de polietileno será considerada como um processo de transferência de massa limitado pela difusão.

### 2.3.2 Modelos de CST controlados pela difusão

A modelagem encontrada na literatura referente à remoção de voláteis de polímeros geralmente utiliza tanques com mistura perfeita (CST) para remoção dos voláteis através de um fluxo de vapor ou nitrogênio.

Mathews et al. (1986a & b) propuseram um modelo de remoção de solvente hexano de elastômeros de eteno-propeno (EPR) com água e vapor em um vaso de mistura perfeita. Mathews et al. (1986a) mostram que o mecanismo de transferência de massa é controlado pela difusão e é determinado o valor da difusividade do solvente no EPR com vapor através de técnica experimental. Em Mathews et al. (1986b) há a apresentação do modelo considerando mistura perfeita e distribuição do tempo de residência das partículas homogêneo.

O processo de remoção controlado pela difusão é governado pela seguinte equação de balanço material para um solvente na partícula:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) \quad (2.3)$$

onde  $D$  é a difusividade mássica do solvente no polímero,  $C_s$  é a concentração molar do solvente na esfera que, variável com o tempo  $t$  e com a posição radial da esfera  $r$ . As condições de contorno no centro da esfera e na superfície são as seguintes:

$$\left. \frac{\partial C_s(t, r)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (2.4)$$

$$C_s(t, r) \Big|_{r=R} = C_s^* \quad (2.5)$$

onde  $C_s^*$  é a concentração de equilíbrio do solvente na superfície da esfera com o meio de remoção e  $R$  é o raio da esfera.

Cozewith (1994) estendeu o modelo de Mathews et al, (1986b) para o caso de vários equipamentos de remoção operando em série. Qi e Krishnan (1996) aplicaram a mesma metodologia para obter um modelo matemático geral para secadores cruzados de leito fluidizado utilizados para remover hexano de polietileno de alta densidade utilizando nitrogênio. Neste modelo, o fluxo de gás foi considerado empistonado.

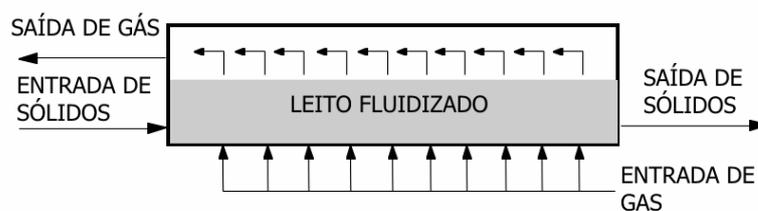


Figura 2.4 – Desvolatilizador em leito fluidizado cruzado com nitrogênio (Qi e Krishnan, 1996).

Para melhorar a descrição do fluxo do gás, Colakyan e Eisinger (2003) aperfeiçoaram o modelo de remoção de voláteis em processo controlado por difusão em leito fluidizado incluindo os efeitos de bolha e nuvem como ineficiências de transferência de massa na fase gasosa. Os resultados, entretanto, se apresentaram muito similares.

Segundo Quadri (1998), o comportamento da concentração em desvolatilizadores para retirada de hexano de monômero de eteno-propeno-dieno (EPDM) em água com injeção de vapor d'água em um processo industrial apresenta o seguinte comportamento:

$$\frac{C_s}{C_s^o} = \exp(-\alpha \cdot t) \quad (2.6)$$

onde  $\alpha$  é função da razão entre vazão de vapor e polímero e do tamanho da partícula,  $C_s$  é a concentração molar do solvente na esfera que varia com o tempo  $t$  e  $C_s^o$  é a concentração molar inicial de solvente na esfera

Para explicar esta dependência, Quadri (1998) aplicou a mesma metodologia de Mathews et al. (1986), mas inseriu um complexo coeficiente de eficiência na condição de contorno da superfície da esfera. Esta condição de contorno seria dada pela dificuldade do solvente na superfície migrar através da água até uma bolha de vapor e do percentual de área superficial exposta ao vapor (este último colocado como função da razão entre vazões de vapor e polímero).

No balanço de energia é considerado que a temperatura é uniforme no interior das esferas, o que é confirmado nas simulações de Prudnikov et al. (1991) que mostraram que, na modelagem de partículas poliméricas em um leito fixo, tem-se diferenças de temperatura máximas de 3°C em condições similares às empregadas nos outros trabalhos.

### 2.3.3 Modelos de leito descendente controlados pela difusão

Embora muito utilizados industrialmente para desvolatilização de poliolefinas, não foi encontrada literatura completa de modelagem no que se refere à modelagem da desvolatilização em leitos descendentes.

O interesse da indústria sobre este tipo de modelagem é mostrado por Jiang (2002) da NOVA Chemicals que apresentou os resultados de uma simulação de um desvolatilizador utilizando o Aspen Plus, mas não apresentou o equacionamento utilizado. Anselmo et al. (2001) ao apresentar um trabalho da utilização do método das linhas para resolução de problemas numéricos de um sistema de equações

diferenciais parciais, detalhou um modelo simplificado de remoção de resíduos voláteis em polímero utilizando um leito descendente, mas não apresentou resultados, apenas comentários gerais.

A forma de modelagem mais similar encontrada na literatura para modelagem em leito descendente é de Yao et al. (2001a & b) que modela um reator de polimerização de Nylon 6,6 em estado sólido, cuja proposta geral é similar a de Anselmo et al. (2001), sem o termo reativo.

Stark e Hoppe (2003) aplicaram este modelo de difusão não estacionário em esferas para modelagem de remoção de eteno de silos de purga com ar para o processo de polietileno linear de baixa densidade (LDPE) em processos de alta pressão. No trabalho somente apresentaram os resultados do modelo simplificado em forma de percentual de explosividade, para chamar a atenção da importância de operar com uma vazão mínima e eficientemente distribuída de ar de purga nos silos de aeração deste processo.

### **2.3.4 Modelos com difusão multicomponente**

Em geral os equacionamentos utilizados tomam as difusividades mássicas como funções simples de dados experimentais, e ainda evitam o modelamento difusivo multicomponente.

Nos trabalhos de Alsoy (1998) e Mohammadi (2005), o aspecto da difusão multicomponente é levado em conta para o problema de secagem ou retirada de solventes em filmes poliméricos. A modelagem de processo empregada por eles é similar à discutida até então, apenas aplicada em outra geometria.

Alsoy e Duda (1998) chamam a atenção para outros métodos de remoção como secagem supercrítica, indicada para produção de produtos com alta pureza, sem nenhum resíduo de solventes. Kowalski (2000) analisa o processo de secagem por contato rápido de produtos com gás à temperatura elevada, discutindo os efeitos da tensão provocada na partícula pela súbita remoção de voláteis.

### 2.3.5 Modelos com vapor

O emprego de vapor na indústria geralmente ocorre para a secagem (com vapor superaquecido) ou para a remoção de voláteis de soluções poliméricas em meio aquoso.

A secagem com vapor superaquecido (pressão atmosférica e temperaturas maiores que 150°C) é bastante utilizada para produtos não sensíveis a temperatura, como carvão (Chen et al., 2000) e lignina (Looi et al. 2002). Wimmerstedt e Hager (1996), na modelagem do processo, apresentam que as condições de operação são mantidas afastadas do equilíbrio ou da condensação do vapor para garantir uma boa eficiência de secagem, principalmente com materiais higroscópicos.

Quanto à modelagem, Hager et al. (2000) empregam a metodologia de média volumétrica em uma partícula porosa para agrupar em uma única partícula as regiões sólida, líquida e o gás dentro dos poros.

Como as poliolefinas mais usuais, polipropileno e polietileno, apresentam uma temperatura de amolecimento entre 110 e 130 °C, a utilização de vapor superaquecido a pressão atmosférica ou superior é inviável pois levaria à formação de aglomerados e a obstrução do equipamento.

Com relação à modelagem do processo de vapor d'água saturado nas condições de operação do desvolatilizador, não foi encontrada nenhuma literatura específica ou indicativos de procedimento ou cuidados.

## 2.4 Caracterização do Polietileno

Polietileno é o material poliolefnico de maior expressão mundial, sendo produzido mais de 60 milhões de toneladas por ano (Kittilsen, 2001).

Os três principais tipos de polietileno são polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE) e polietileno linear de baixa densidade (LLDPE). Estes polietilenos possuem diferentes estruturas moleculares: no HDPE não há quase ramificações e a cristalinidade é elevada; o LLDPE possui

ramificações curtas e o LDPE ramificações longas cuja frequência aumenta com a redução da densidade.

A Tabela 2.1 indica, segundo Xie (1994), as propriedades físicas e mecânicas dos polietilenos dependem da densidade, da cristalinidade, das massas molares e sua distribuição e da composição química.

**Tabela 2.1** – Propriedades de interesse dos principais tipos de polietileno (Peacock, 2000).

Propriedade	Unidade	HDPE	LDPE	LLDPE
Massa específica	g/cm <sup>3</sup>	0,94-0,97	0,91-0,94	0,90-0,94
Grau de Cristalinidade	%	62-82	42-62	32-62
Temp. fusão	°C	125-132	98-115	100-125

Destas propriedades, serão revistas as características de cristalinidade, temperatura de fusão e a estrutura morfológica do polietileno, pois são de interesse ao processo de transferência de massa.

### 2.4.1 Cristalinidade

Uma das mais importantes propriedades de estrutura sólida do polietileno é sua cristalinidade, principalmente devido à sua influência no mecanismo difusivo. O polietileno é um material semicristalino com regiões cristalinas e não cristalinas variáveis em função de vários aspectos como densidade, presença e distribuição do co-monômero, etc. Esta cristalinidade é importante porque influencia o comportamento de inchamento, solubilidade e difusão do polímero, bem como sua curva de amolecimento.

Uma visão moderna da estrutura sólida do polímero semicristalino é que este consiste em conjuntos de cristais lamelares de 100 Å de espessura entre regiões amorfas, conforme mostra a Figura 2.5.

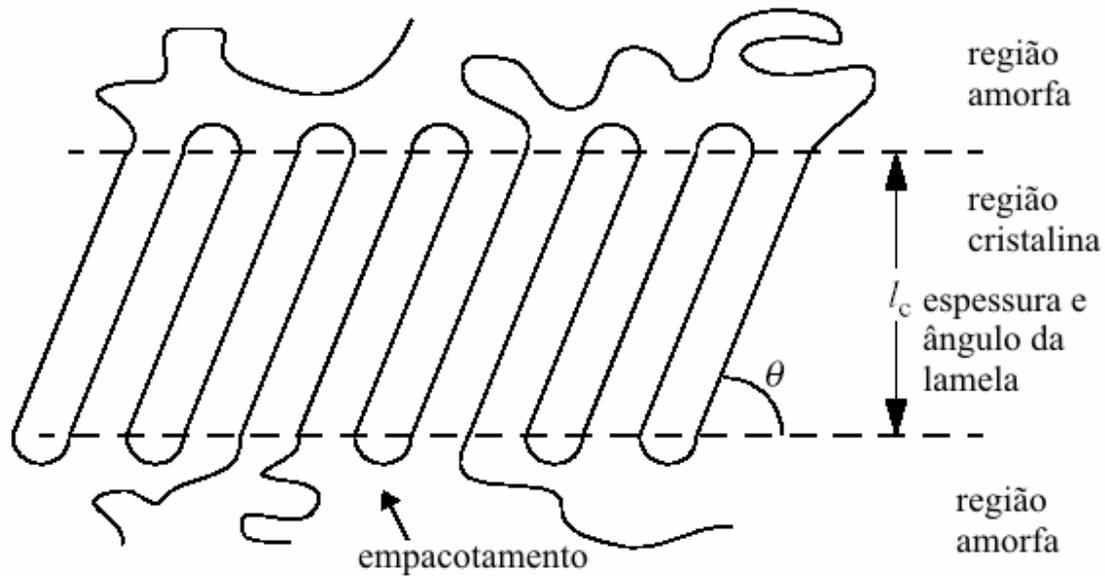


Figura 2.5 – Representação da estrutura cristalina do polietileno (Hemmingsen, 2000)

Como o solvente somente é solúvel na região amorfa do polietileno, as taxas de difusão e solubilidade se reduzem bastante com a maior cristalinidade do polímero. Estas propriedades são proporcionais à fração de material em desordem, originadas em diferenças na organização dos cristalitos e na ramificação molecular, também expressa pelo grau de cristalinidade e o arranjo das lamelas.

Para determinação do grau de cristalinidade, o método mais antigo e mais utilizado é através da própria densidade do polímero. Sabendo que este é um material semicristalino formado por uma mistura de uma fração amorfa com outra cristalina de massas específicas conhecidas e aditivas:  $0,997 \text{ g/cm}^3$  cristalino e  $0,853 \text{ g/cm}^3$  amorfo (Mulder, 1999). Por este método, a cristalinidade  $X$  é dada por:

$$X = \frac{\rho^{-1} - \rho_{\text{amorfo}}^{-1}}{\rho_{\text{cristal}}^{-1} - \rho_{\text{amorfo}}^{-1}} \times 100 \quad (2.7)$$

Outros métodos para determinação da cristalinidade são por difração de raio X e por calorimetria DSC cujos valores são muito similares, embora mais precisos (Hemmingsen, 2000).

A cristalinidade do HDPE se situa em 70%, enquanto que o LDPE é de 50%.



$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_m^o} - \frac{R}{\Delta H_u} f(c) \quad (2.8)$$

onde  $T_m$  é a temperatura de fusão,  $T_m^o$  é a temperatura de fusão do homopolímero ( $\approx 415$  K),  $\Delta H_u$  é o calor de fusão do polietileno e  $f(c)$  é uma função da cristalinidade do polímero e da fração molar do solvente solubilizado.

### 2.4.3 Análise Morfológica da Partícula

Para a correta descrição do processo de retirada de voláteis do polímero, Gorval et al. (2001) afirmam que não só as propriedades físicas dos polímeros e solventes são importantes, mas também a estrutura porosa da partícula.

Martin e McKenna (2002), ao discutir a morfologia da partícula formada dentro do reator de polimerização de polietileno, colocam que, durante o crescimento inicial da partícula, fragmentos do catalisador responsável pela formação do polímero se espalham em micro-partículas, mas que, ao decorrer do crescimento, problemas de troca térmica fazem com que as mesmas se fundam em grãos maiores, conforme mostra a Figura 2.7(a).

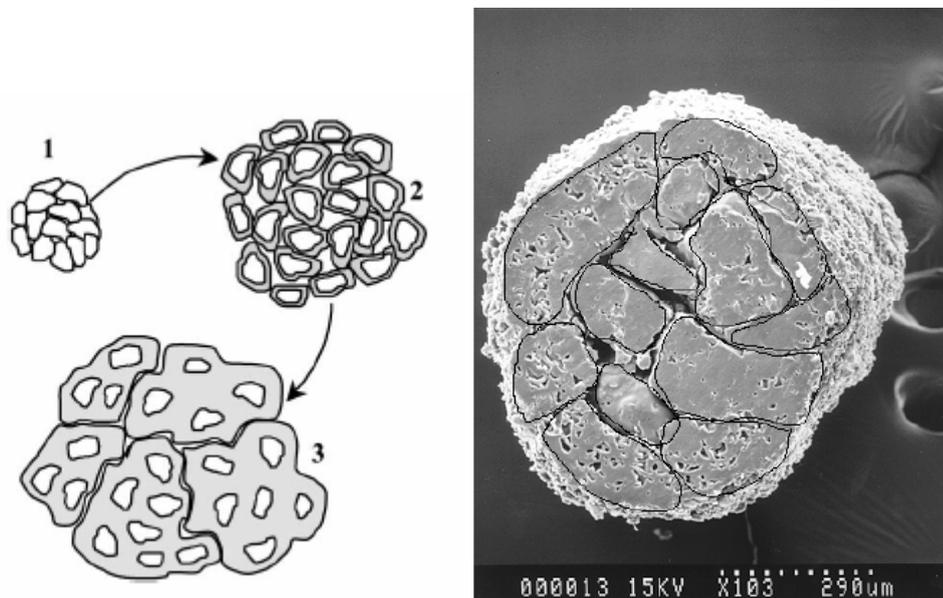


Figura 2.7 – a) Proposta de crescimento da partícula de polímero (Martin e McKenna, 2002) e b) Face de esfera de polietileno cortada MEV Ampliação 103x (Kittilsen, 2001)

Esta característica morfológica final é pesquisada neste trabalho através de experimentos que procuram verificar se o comprimento característico da difusão é da mesma ordem de grandeza do raio da partícula. Esta característica pode ser vista pela análise por microscopia de varredura eletrônica da partícula.

Uma análise de porosimetria é também empregada para verificação do tamanho dos poros. Geralmente é assumido que a taxa de difusão do solvente nos poros é muito mais rápida que no próprio polímero para solventes leves. Entretanto, Gorval et al. (2001) mostraram que solventes mais pesados, como C14, podem sofrer influência significativa da proporção de poros na partícula de polímero.

Em geral, quanto maior a porosidade do polímero, maior será a difusividade mássica efetiva do solvente pelo menor caminho de difusão a ser percorrido. Entretanto, a construção de uma correlação utilizando dados de porosidade para este processo é muito complexa e, na prática, ajustam-se os modelos através de uma difusividade efetiva a partir dos dados experimentais.

A análise de porosidade por mercúrio é baseada na lei de capilaridade que governa os líquidos na penetração em pequenos poros. O volume de mercúrio que penetra os poros é medido diretamente como uma função da pressão aplicada. Com o aumento da pressão, o mercúrio se move para dentro dos poros da amostra (intrusão). A intrusão em diferentes tipos de poros ocorre a diferentes pressões. Pelo fato de o mercúrio ser um líquido “não-molhante” e com uma alta tensão superficial, o seu ângulo de contato e raio de curvatura podem ser usados para calcular o diâmetro de poro.

Obtida a medida de volume de intrusão, a porosidade da partícula  $e$  pode ser calculada utilizando a massa específica do material através da seguinte relação:

$$e = \frac{Vol.Intrusão}{Vol.Intrusão + \frac{1}{\rho_{material}}} \quad (2.9)$$

onde *Vol.Intrusão* é o volume de intrusão de mercúrio por grama de material (ml/g) dada pela análise de porosimetria e  $\rho_{material}$  é a massa específica do material a ser analisado, no caso o polietileno.

## 2.5 Comportamento Fluido-Dinâmico das Partículas

O polímero que sai do reator é formado por partículas porosas e possui uma distribuição de diâmetros. O formato final das partículas, bem como sua porosidade, distribuição de tamanhos e propriedades físicas influenciam as características fluido-dinâmicas do leito no equipamento, alterando eficiências, principalmente devido a problemas de escoamento do polímero e de distribuição de gás.

A seguir, os temas relacionados ao comportamento fluido-dinâmico serão abordados: escoamento do sólido, distribuição do gás, velocidade de fluidização, distribuição de tamanho de partículas e coeficientes convectivos de transporte de massa.

### 2.5.1 Escoamento do sólido e do gás

Geralmente, os desvolatizadores colocados na etapa final de remoção operam em leito descendente devido à maior eficiência dos mesmos na remoção dos voláteis. Esta eficiência, porém, somente será máxima se tanto o escoamento do sólido, quanto do gás forem em fluxo empistonado, também chamado *plug-flow* e *mass-flow*.

Sob o ponto de vista prático, os desvolatizadores de leito descendente são bem mais difíceis de operar que os de leito fluidizado, pois a menor vazão em contracorrente aumenta a ocorrência de aglomerações e obstruções do sistema. Pode-se evitar esta ocorrência com o aumento da vazão, mas isto provoca a formação de caminhos preferenciais e re-mistura, reduzindo, em muito, a eficiência do sistema. Com a característica de leito descendente, as interações das partículas com a parede e a distribuição de gás no fundo também se tornam mais importantes,

uma vez que são capazes de alterar a característica de fluxo dos sólidos de *plug-flow* para *funnel-flow* (Carson *et al.* 1998), conforme indicado na Figura 2.8.

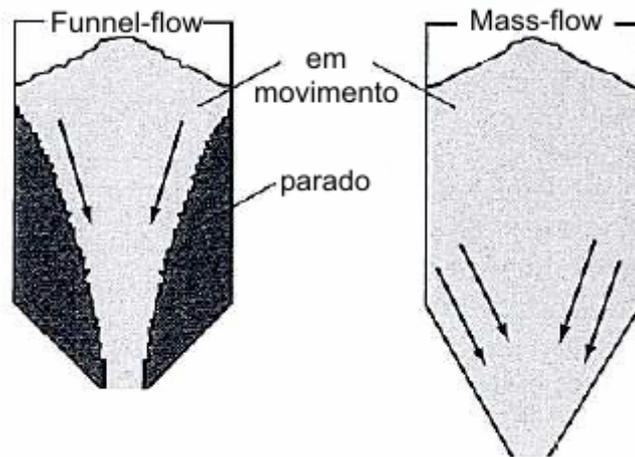


Figura 2.8 – Dois tipos diferentes de escoamento de sólidos (Purutyán et al., 2004)

Além do problema de escoamento e aglomeração do sólido, a distribuição do gás ascendente ao longo do leito é tão ou mais importante para a boa eficiência do equipamento. Quando da formação de caminhos preferenciais de sólidos e gases, o maior problema é causado não pelo menor tempo de residência do sólido, mas pela possível ocorrência de gás estagnado dentro do mesmo.

Desvolatizadores em leito fluidizado também são bastante empregados, principalmente para secagem devido à característica de evitar aglomeração das partículas.

### 2.5.2 Velocidades de fluidização e tamanho de partículas

Para estimativa da máxima velocidade em contracorrente em leitos descendentes e de uma boa velocidade de fluidização, utilizou-se a equação de Wen e Yu (1966) para o cálculo da velocidade mínima de fluidização:

$$Re_{mf} = (33.7^2 + 0.0408Ar)^{1/2} - 33.7 \quad (2.10)$$

onde  $Ar$  é o número de Arquimedes igual a  $d_p^3 \rho_m (\rho_s - \rho_m) g / \mu^2$  calculado com o diâmetro da partícula  $d_p$ , a massa específica do gás  $\rho_m$ , do sólido  $\rho_s$  e a viscosidade dinâmica do gás  $\mu$ .

Jean et al. (1991) verificaram a velocidade de fluidização de polietileno e polipropileno para vários tamanhos de partícula à pressão atmosférica. Estas partículas, que pertencem ao grupo B de Geldart, segundo os autores não sofrem influência de qualidade de fluidização com o tamanho das partículas.

Gauthier et al. (1999), ao pesquisarem a influência na velocidade de fluidização de leitos fluidizados com distribuições granulométricas diferentes, concluíram que, para partículas com distribuições de curva normais estreitas, a velocidade mínima de fluidização é a mesma para todo o conjunto. As misturas possuíam um diâmetro médio dado pela média de Sauter:

$$d_p = 1 / \left( \sum_i x_i / d_i \right) \quad (2.11)$$

onde  $d_p$  é o diâmetro médio das partículas,  $x_i$  é a fração mássica das partículas de tamanho  $d_i$  componentes da mistura.

### 2.5.3 Coeficientes Convectivos

No trabalho são utilizados os coeficiente convectivos obtidos por Ranz (1952) para leitos fixos, mas que são amplamente aplicadas para leitos fluidizados de secagem (Kunii & Levenspiel, 1991).

O coeficiente convectivo de transferência de massa  $k_c$ , da superfície externa da esfera com o meio é determinado pela seguinte correlação:

$$Sh = 2 + 1.8 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (2.12)$$

onde  $Sh$  é número de Sherwood,  $k_c d_p / D_{AB}$ , e  $Sc$  é o número de Schmidt,  $\mu_g / \rho_g D_{AB}$ ;  $d_p$  é o diâmetro das esferas,  $D_{AB}$  é a difusividade mássica do solvente

no nitrogênio ou vapor,  $\mu_g$  é a viscosidade da mistura e  $\rho_g$  é a massa específica do gás. O número de Reynolds  $Re$  é igual a  $d_p v_s \rho_g / \mu_g$ .

O coeficiente convectivo de transferência de calor  $h_c$ , do meio com a esfera é obtido com a equação abaixo:

$$Nu = 2 + 1.8 Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (2.13)$$

onde o número de Nusselt  $Nu$  é igual a  $h_c d_p / k_g$ , e  $Pr$  é o número de Prandtl,  $\mu_g C_{p_g} / k_g$ ;  $C_{p_g}$  é o calor específico do gás a pressão constante e  $k_g$  é condutividade térmica do gás.

Nesta equação, o número de Reynolds é calculado com a velocidade superficial  $v_s$ .

## **Capítulo 3.**

# **Solubilidade e Difusão de Hidrocarbonetos em Polímeros**

Para a modelagem de desvolatilizadores é necessário o conhecimento da termodinâmica de soluções poliméricas para predição da solubilidade e equilíbrio, sendo o mais conhecido o modelo de Flory-Huggins. Além disto, devem ser conhecidas as propriedades de transferência de massa como a difusividade mássica do solvente no polímero, os coeficientes convectivos de transferência de massa e energia do polímero com o meio e as propriedades de sólidos particulados: a velocidade mínima de fluidização e a distribuição de tamanho de partículas (Hymore, 1984 e Zielinsky, 1996).

Nesta seção são apresentadas as teorias de solubilidade e de difusão de solventes em polímero disponíveis na literatura aberta. A seguir, é efetuado um resumo dos métodos experimentais mais utilizados para determinação destes parâmetros. Finalmente, é apresentado um resumo de dados experimentais de solubilidade e difusão de solventes nos diversos tipos de polietilenos.

### 3.1 Solubilidade de Hidrocarboneto em Polímero

Durante o processo de polimerização, o polímero formado começa a absorver o gás reacional. Neste processo, a solubilidade do hidrocarboneto é função do grau de cristalinidade da resina, da temperatura e pressão do reator e da massa molar dos gases presentes. O conhecimento do equilíbrio de fases é necessário para predição desta solubilidade no polietileno, nas condições do reator e após no equipamento de remoção destes voláteis.

Segundo Bokis et al. (1999) o comportamento de fases ou equilíbrio termodinâmico do sistema polímero-solvente pode ser descrito por modelos de coeficiente de atividade como o de Flory-Huggins, que pode ser simplificado até uma expressão de Lei de Henry em baixas pressões e concentrações de solventes, extensamente utilizada na indústria, ou ainda, por equações de estado. Para Louli e Tassios (1999), os modelos de equações de estado com regras de mistura modificadas como Sanches-Lacombe, SAFT e Peng-Robinson também podem ser utilizados com sucesso para predição da solubilidade, principalmente em pressões elevadas, maiores que 10 bar.

Orbey et al. (1998) ainda relata que a combinação de modelos de coeficiente de atividade com equações de estado estão sendo exploradas para melhor correlacionar e predizer o comportamento de equilíbrio de fases.

Na seqüência serão apresentados, separadamente, o modelo de Flory-Huggins e algumas considerações sobre a Lei de Henry e equações de estado.

#### 3.1.1 Modelo termodinâmico de Flory-Huggins

O modelo termodinâmico de Flory-Huggins para sistemas polímero-solvente emprega a teoria de rede e foi desenvolvida, independentemente, por Flory e Huggins em 1941 na qual assume-se que a mistura termodinâmica de moléculas de polímero e solvente é função do arranjo das moléculas de polímero e solvente em uma rede. Este modelo também considera que o polímero é uma corrente de segmentos flexíveis, e cada segmento é igual em tamanho à molécula de solvente. De acordo com Merrill (1996), a variação de potencial químico da espécie  $i$ ,  $(\mu_i - \mu_i^o)$ ,

é relacionada com a atividade  $a_i$  e a energia livre da mistura  $\Delta G_{mix}$ , através da seguinte relação:

$$RT \ln a_i = \mu_i - \mu_i^o = \left( \frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial n_i} \right)_{n_j, P, \dots} \quad (3.1)$$

Para dissolver um polímero é necessário que as interações entre os segmentos da cadeia polimérica e o solvente sejam maiores do que as interações solvente-solvente e polímero-polímero. Em termos quantitativos, a dissolução vai ocorrer pela diminuição da energia livre do sistema:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} < 0 \quad (3.2)$$

formada pela entalpia da mistura  $\Delta H_{mix}$ , pela entropia da mistura  $\Delta S_{mix}$  e a pela temperatura do sistema  $T$ .

O aumento de entropia naturalmente ocorre durante o processo de dissolução. Em um polímero no estado sólido, suas cadeias estão entrelaçadas e os movimentos brownianos moleculares estão confinados a pequenos segmentos. Em solução, as cadeias se expandem e ganham liberdade para movimentos translacionais regidos pelas diferentes conformações que possam assumir.  $\Delta S_{mix}$  é função da massa molar do polímero e o cálculo teórico é dada pela contribuição das diferentes conformações estatísticas que a cadeia macromolecular pode assumir em solução (Pinto, 2004):

$$S = k \ln \Omega \quad (3.3)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzman e  $\Omega$  é o número de possíveis conformações que a cadeia polimérica pode assumir. Um recurso muito utilizado para quantificar  $\Omega$  se faz pela probabilidade de distribuição de segmentos poliméricos numa rede tridimensional (termodinâmica estatística). Nesta rede, ou retículo, cada espaço pode ser preenchido por uma molécula de solvente ou por uma unidade da cadeia polimérica. A Figura 3.1 ilustra uma rede de segmentos de solvente e polímero proposto por Flory e Huggins; nota-se que um provável valor de  $\Omega$  para solutos de baixa massa molar é sempre muito maior do que para solutos poliméricos contendo

o mesmo número de unidades. A probabilidade de preenchimentos de unidades de soluto de baixo peso molecular em cada espaço da rede é maior do que no caso das unidades poliméricas. Isto se deve à união que existe entre as unidades do soluto polimérico, pois a probabilidade de fixar uma unidade polimérica num determinado retículo é restringida pelas posições relativas das unidades vizinhas.

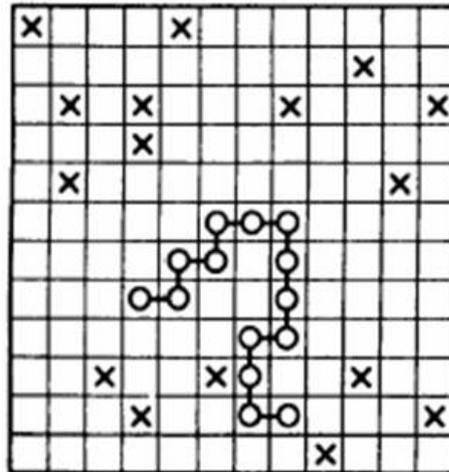


Figura 3.1 – Rede de segmentos de solvente e polímero proposto por Flory e Huggins

A entropia de mistura  $\Delta S_{mix}$  é então obtida através da diferença entre as entropias de mistura desordenada e ordenada:

$$\Delta S_{mix} = -k( n_i \ln \phi_i + n_j \ln \phi_j ) \quad (3.4)$$

onde  $n_i$  e  $n_j$  são respectivamente o número de moléculas de solvente e polímero, respectivamente, e  $\phi_i$  e  $\phi_j$  são as frações volumétricas do solvente e do polímero na mistura definidas como:

$$\phi_i = \frac{n_i}{n_0} \quad (3.5)$$

$$\phi_j = \frac{n_j x}{n_0} \quad (3.6)$$

onde  $x$  é definido como a razão de volumes molares do solvente e polímero

$$x = \frac{M_j \bar{v}_j}{M_i \bar{v}_i} = \frac{V_j}{V_i} \quad (3.7)$$

$M_j$  é a massa molar do polímero,  $M_j$  é o massa molar do solvente,  $\bar{v}$  é o volume específico do solvente puro ou polímero amorfo e  $V$  é o volume molar do solvente e do polímero.

Uma vez que  $\Delta S_{mix}$  é geralmente pequeno, o termo entálpico da Equação 3.2 deve ser favorável para que a dissolução aconteça. Merrill (1996) define este termo de entalpia de mistura  $\Delta H_{mix}$  como sendo:

$$\Delta H_{mix} = kT\chi_{ij}n_i\phi_j \quad (3.8)$$

onde  $\chi_{ij}$  é parâmetro de interação entre o solvente  $i$  e polímero  $j$  e corresponde a uma soma de interações entálpicas e entrópicas demonstrada por Merrill (1996):

$$\chi = \chi_h + \chi_s \quad (3.9)$$

Geralmente a contribuição entrópica  $\chi_s$  é igual a 0,3.

Para a contribuição entálpica, segundo Hildebrand e Scott (1950), o parâmetro de solubilidade pode ser expresso como a diferença entre as densidades de energia coesiva (CED) ou  $\delta^2$  que expressa as interações polímero-polímero e polímero-solvente:

$$\chi_h = \frac{V_i}{RT}(\delta_i - \delta_j)^2 \quad (3.10)$$

O termo de CED é definido como:

$$CED = \delta^2 = \frac{\Delta E_{VAP}}{V} = \frac{\Delta H_{VAP} - RT}{V} \quad (3.11)$$

onde  $\Delta E_{VAP}$  é a energia necessária para vaporização do solvente ou polímero e  $\Delta H_{VAP}$  é entalpia de vaporização.

Agrupando e derivando as equações acima, tem-se a e energia livre de mistura por molécula dada por:

$$\Delta G_{mix} = kT\chi_{ij}n_i\phi_j + kT(n_i \ln \phi_i + n_j \phi_j) \quad (3.12)$$

Para obter o potencial químico em base molar realiza-se a troca da constante de Boltzmann  $k$  pela constante dos gases  $R$  e a derivada da equação 3.1 assumindo que  $\chi_{ij}$  é constante. Tem-se assim o modelo final de atividade de Flory-Huggins para sistemas binários

$$\frac{\mu_i - \mu_i^o}{RT} = \ln a_i = \ln \phi_i + \left(1 - \frac{V_i}{V_j}\right) \phi_j + \chi_{ij} \phi_j^2 \quad (3.13)$$

onde,  $a_i$  é a atividade geralmente aproximada para baixas pressões pela razão entre a pressão parcial do solvente e a pressão de vapor do mesmo  $\left(a_i \approx \frac{p_i}{p_v}\right)$ ,  $\phi_i$ ,  $V_i$  e  $\mu_i$  são a fração volumétrica, o volume molar e potencial químico da espécie  $i$ , respectivamente, e  $\chi_{ij}$  é o parâmetro de interação entre  $i$  e  $j$ .

Este modelo obteve muito sucesso na descrição termodinâmica de soluções poliméricas, principalmente para baixas pressões. O parâmetro de interação entre solvente e polímero é de fácil obtenção utilizando dados experimentais binários. Vale lembrar, no entanto, que o parâmetro de interação binário é muitas vezes função da temperatura e da concentração.

Para os solventes mais comuns utilizados na produção de polietileno, os valores de  $\chi$  situam-se entre 0,2 e 0,3, considerando somente a fase amorfa. A fase cristalina não absorve o solvente, pois as moléculas estão tão bem compactadas que não permitem a sua entrada. A cristalinidade também modifica a liberdade espacial da estrutura amorfa quando da absorção do solvente, reduzindo a solubilidade deste.

Os outros modelos de coeficiente de atividade como UNIFAC e UNIFAC-FV são bons modelos preditivos para uma maior faixa de concentração e temperatura e requerem apenas a estrutura dos componentes presentes; no entanto se há copolímeros a modelagem desta estrutura torna-se complexa. Por outro lado há inúmeros dados de parâmetros de interação de Flory-Huggins e os mesmos podem ser facilmente estimados a partir de dados de solubilidade, fazendo este último método mais robusto no cálculo de desvolatilizadores industriais (Bokis et al., 1999).

### 3.1.2 Simplificação de Flory-Huggins para Baixas Concentrações

Para Moore e Wanke (2001), Yoon *et al.* (1996) e Castro *et al.* (1987), quando da manipulação de concentrações pequenas de solventes em polímeros, a fração volumétrica do polímero pode ser igualada a unidade  $\phi_j \approx 1$ , e como o volume molar ocupado pelo polímero  $V_j$  é muito maior que o volume do solvente  $V_i$ , a razão entre volumes pode ser aproximada a zero.

$$\left(1 - \frac{V_i}{V_j}\right) \approx 1 \quad (3.14)$$

Com estas considerações, se estabelece uma simplificação na equação de Flory-Huggins:

$$\ln \frac{P_i}{P_i^{sat}} = \ln \phi_i + 1 + \chi_{ij} \quad (3.15)$$

que pode ser utilizada para estimativa direta do coeficiente de interação  $\chi_{ij}$  ou para determinar a fração volumétrica de solvente no polímero, conforme mostrado a seguir.

$$\phi_i = \frac{P_i}{P_i^{sat} \exp(1 + \chi_{ij})} \quad (3.16)$$

Bokis *et al.* (1999) observaram que inúmeros trabalhos industriais e da literatura utilizam esta simplificação, mas colocam-na de várias formas; assim, deve-se ter extremo cuidado com as considerações e unidades utilizadas para obtenção das constantes, tanto de Henry quanto do parâmetro de solubilidade. É comum, por exemplo, a troca da fração volumétrica por fração mássica e a consideração da região amorfa somente ou todo polímero.

### 3.1.3 Equações de Estado

A estimativa do equilíbrio de fases com equações de estado possibilita uma maior faixa de aplicação, mas a sua utilização em geral é mais complexa do que as

de coeficientes de atividade uma vez que há mais parâmetros a serem calculados. Geralmente, equações de estado são empregadas quando a compressibilidade do líquido não pode ser desprezada, o que ocorre em pressões mais elevadas (Bokis, 1998).

Orbey et al. (1998) e Valderrama (2003) realizaram diversas comparações entre as várias equações de estado da literatura elegendo as de maior sucesso: Sanches-Lacombe, SAFT e, Peng-Robinson com regras de mistura ajustadas.

Segundo Mohammadi (2005), a equação de estado de Sanches e Lacombe (1976) emprega a teoria de redes com buracos para predição do equilíbrio termodinâmico de soluções polímero-solvente com mistura randômica e volume da rede variável para componentes puros e misturas. Panayiotou e Vera (1982) estenderam o modelo para mistura não randômica, considerando que o volume da rede pode ser arbitrariamente fixado. Mais tarde, High e Danner (1989) implementaram a técnica de contribuição de grupos nos parâmetros ajustáveis para tornar o modelo completamente preditivo.

A equação de estado utilizando a teoria estatística de associação de fluidos (SAFT), desenvolvida inicialmente por Chapman, Gubbins e Radosz em 1990, é contínua em comparação a de redes de Sanches-Lacombe e alcançou muito sucesso na modelagem e cálculos termodinâmicos de misturas de fluidos complexos, tanto na indústria quanto na academia (Economou, 2002). Gross e Sadowski (2001) e Gross et al. (2003) apresentaram uma modificação na equação para considerar moléculas heterosegmentadas como o caso de copolímeros como o polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), denominando esta modificação de Perturbed-Chain ou PC-SAFT. Solms et al. (2003) chamam a atenção que, embora de boa predibilidade as equações de estado do tipo SAFT são de implementação complexa e computacionalmente dispendiosas, além de não utilizarem os dados PVT e não serem válidas para espécies iônicas polares.

Galindo e Blas (2002) propuseram uma outra modificação na equação SAFT, incluindo um termo potencial de intervalo variável denominando-a SAFT-VR.

Louli e Tassios (2000) estenderam a equação de estado de Peng-Robinson para sistemas poliméricos utilizando regras de mistura ajustadas com dados

experimentais. Também aplicaram a correlação para o equilíbrio líquido-vapor a baixa pressão obtendo excelentes resultados com a regra de mistura de Zhong e Masuaka (1996). Estes tipos de equação de estado são muito empregados pois possuem a precisão dos outros modelos, mas são muito simples de serem utilizadas desde que se possuam os dados experimentais comuns necessários a qualquer equação de estado.

## 3.2 Difusão em Polímeros

Toda aplicação industrial que envolve a remoção de algum composto de um polímero através da utilização de um processo de gradiente de concentração, seja para secagem ou desvolatilização, utiliza-se do fenômeno de transporte chamado difusão. No processo de difusão de hidrocarbonetos em polímero, o solvente hidrocarboneto se difunde através do polímero até a região de fronteira onde, pelo processo de convecção, é retirado da matriz polimérica.

No texto que segue, o termo difusividade, por uma questão de simplificação, será utilizado em lugar do termo de difusividade mássica.

Em muitos casos de secagem ou desvolatilização, segundo Colakyan e Eisenger (2003), a etapa difusiva na dessorção dos hidrocarbonetos de polímero é usualmente a limitante, sendo, portanto a mais importante de ser analisada e, para tanto, os parâmetros de difusividade devem ser conhecidos.

Para Doong e Ho (1992) há dois grandes desenvolvimentos teóricos para predição da difusividade de voláteis em polímeros: a primeira é baseada na teoria molecular, conforme descrito por Nath e Pablo (1999) e Nath et al. (2001), e a segunda é a de volumes livres, de Cohen e Turnbull (1959).

Price e Romdhane (2003) também apresentam diversos modelos teóricos que foram desenvolvidos para predição da difusão própria e mútua no estado vítreo e amorfo. As teorias de difusão molecular apresentam expressões para a difusividade própria que podem ser relacionadas com a difusividade mútua, que vem a ser o coeficiente necessário para as aplicações industriais.

Através de comparação de dados experimentais e de literatura, Blévec et al. (2000) concluíram que predições teóricas de difusão de voláteis não são precisas o suficiente para o projeto seguro de desvolatilizadores em estado sólido. Portanto, medidas experimentais são necessárias para então ajustar o modelo. Esta informação está de acordo com Reis (2001) que observa que o modelo de volume livre é capaz de, qualitativamente, representar os dados experimentais, mas desvios significativos são verificados, principalmente em pequenas concentrações de polímero, mas que podem ser corrigidos quando os parâmetros são obtidos através de regressão com dados experimentais. Desta forma, é essencial a medida da difusividade no polímero real que será desvolatilizado na planta, sem que o mesmo passe por processos de transformação que podem modificar sua estrutura e propriedades.

Nauman e He (2001) estabelecem uma expressão mais geral para o fluxo difusivo para equilíbrios multifásicos, uma vez que a maior preocupação na análise da difusão de voláteis através de polímeros é a garantia de que o transporte possa ser descrito pela relação da transferência de massa molecular, dada pela Lei de Fick. A lei de Fick da difusão é usualmente empregada considerando que o movimento da espécie é sempre proporcional ao gradiente de concentração e permanece constante sobre o intervalo de concentração do volátil no polímero.

Os valores de difusividade são razoavelmente constantes nas temperaturas e concentrações de voláteis tipicamente encontradas em desvolatilizadores de estado sólido, a menos que a estrutura polimérica mude pela retirada do solvente. Em concentrações de voláteis elevadas, a difusividade é usualmente constante quando a temperatura está bem acima da temperatura de transição vítrea. Caso a temperatura esteja próxima da temperatura de transição vítrea, a difusividade varia significativamente devido ao efeito de relaxamento das cadeias poliméricas. Outra causa do desvio da lei de Fick ocorre em polímeros que possuem regiões de diferentes propriedades como ocorre em blendas poliméricas.

A difusividade também pode ser afetada pela presença de aditivos poliméricos como plastificantes, e pela massa molar do polímero. O *crosslinking* e a

presença de domínios cristalinos também afetam a difusividade efetiva, assim como a orientação das cadeias poliméricas e a cristalinidade.

Blevec et al. (2000) afirmaram que a presença de outros voláteis pode afetar significativamente a difusividade do volátil através do polímero. O mesmo acontece se o gás de arraste contiver água ou vapor d'água, (Mathews, 1986a). As difusividades dos diversos voláteis devem então ser medidas enquanto estes se difundem simultaneamente conforme ocorre no equipamento industrial.

Uma vez que a Teoria dos Volume Livres tem sido a mais utilizada para descrição da difusividade em polímero faz-se agora uma pequena revisão sobre a mesma.

### 3.2.1 Teoria dos volumes livres

Segundo Lützow et al. (1999), para polímeros a teoria dos volumes livres é um dos modelos mais bem sucedidos para descrever a difusão de penetrantes de baixo peso molecular ou solvente em polímeros amorfos acima da temperatura de transição vítrea. Os conceitos básicos de volume livre foram primeiramente propostos por Cohen e Turnbull em 1959, sendo após modificada por Fujita em 1961 para considerar a difusão em polímeros amorfos e borrachosos e, finalmente, refinada por Vrentas e Duda em 1977 para difusividade própria e mútua em sistemas de polímero-solvente.

A teoria do volume livre (Zielinski and Duda, 1996) emprega a noção que todo o processo de transporte é governado pela disponibilidade de espaços ou volumes livres no sistema. Em sistemas polímero-solvente, estes volumes são caracterizados pelos espaços vazios ou livres entre as cadeias de moléculas do polímero. Se a temperatura aumenta, a energia cinética das cadeias aumenta, causando a expansão do polímero e aumentando a disponibilidade de volumes livres.

Por esta teoria, o movimento das moléculas pequenas (solventes) é também acompanhado pelo movimento da matriz sólida no intuito de preencher os volumes livres (buracos) deixados pelas moléculas de solvente e polímero. Estas moléculas

são vistas como migrando por sucessivos pulos discretos para os buracos formados pelas flutuações térmicas naturais. Para este fenômeno se define a expressão **Difusividade Própria** que é proporcional à probabilidade de uma molécula achar um volume livre grande o suficiente para ela na matriz sólida.

### Difusividade Própria

Pela teoria de Vrentas e Duda (1977), a molécula se difunde se um espaço de tamanho suficiente aparece adjacente à molécula e a molécula possui energia suficiente para quebrar as atrações vizinhas. Considerando que a disponibilidade de espaço e energia possa ser representados pela função de probabilidade de Boltzmann, a expressão da difusividade própria do solvente ( $D_1$ ) pode ser descrita como:

$$D_1 = D_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \exp\left(\frac{\varpi_1 \nu_1^* + \varpi_2 \nu_2^* \xi}{\hat{V}_{HF} / \gamma}\right) \quad (3.17)$$

onde  $\xi$  é a força friccional entre as moléculas  $i$  e  $j$  definido pela razão de volumes molar do solvente e polímero:

$$\xi = \frac{\hat{V}_i^* M_i}{\hat{V}_j^* M_j} \quad (3.18)$$

onde  $\hat{V}_i^*$  é o volume livre mínimo para deslocamento deste componente,  $\varpi_1$  e  $\varpi_2$  são as frações mássicas do solvente e do polímero, respectivamente, enquanto que  $\nu_1^*$  e  $\nu_2^*$  são os volumes específicos críticos do solvente requerido para se deslocar e do polímero, respectivamente.  $\gamma$  é o fator de sobreposição que varia entre 0,5 e 1 (espaço compartilhado com mais de uma molécula) e  $\hat{V}_{HF}$  é o volume específico de solução polímero-solvente na fase amorfa que facilita a difusão, expresso por:

$$\hat{V}_{HF} = \varpi_1 K_{11} (K_{21} + T - T_{g1}) + \varpi_2 K_{12} (K_{22} + T - T_{g2}) \quad (3.19)$$

onde  $K_{11}$ ,  $K_{21}$ ,  $K_{12}$  e  $K_{22}$  são parâmetros para o solvente puro e o polímero e  $T_{gi}$  é a temperatura de transição vítrea do componente  $i$ .

Por fim,  $D_0$  é a constante pré-exponencial,  $E$  é a energia necessária que a molécula precisa para vencer as forças atrativas das moléculas vizinhas e  $T$  é a temperatura.

A difusividade própria do polímero é considerada desprezível em comparação a difusividade própria do solvente.

Vrentas e Vrentas (1997) discutem os métodos para a estimação ou cálculos das diversas propriedades termodinâmicas necessárias para uso do modelo.

### Difusão Mútua

Embora a difusividade própria constitua uma medida da mobilidade ou transferência de massa de cada espécie em uma mistura homogênea, em todos os processos industriais de desvolatilização a solução polímero-solvente está sujeita às condições impostas de gradiente de concentração. Este efeito de imposição de um gradiente no movimento molecular é caracterizado pela difusividade mútua.

Segundo Mohammadi (2005) a relação entre a difusividade própria e mútua é apresentada pela teoria básica da fricção de Bearman (1961), sobre a qual diversos modelos têm sido desenvolvidos estendendo a capacidade da teoria para sistemas multicomponentes: (Vrentas et al., 1986; Zielinski e Hanley 1999; Alsoy e Duda, 1999; e Nauman e Savoca 2001). Porém, após esta série de trabalhos em que se discutem a validade do emprego destes modelos para a teoria da difusão multicomponente, Price e Romdhane (2003) finalmente desenvolveram uma teoria que unifica todas as teorias baseadas nos modelos de fricção de Bearman (1961).

A teoria de Bearman relaciona da seguinte forma a variação de potencial químico com a força de fricção

$$\nabla\mu_i = -\nabla\sum_{j=1}^n \frac{\rho_j}{M_j} \zeta_{ij} (v_i - v_j) \quad (3.20)$$

onde  $\mu_i$  é o potencial químico,  $v_i$  é a velocidade do componente  $i$  na mistura,  $\rho_j$  é a massa específica e  $M_j$  é a massa molar do componente  $j$  no sistema e  $\zeta_{ij}$  é o fator friccional entre as moléculas  $i$  e  $j$ .

A relação entre as força de fricção  $\zeta_{ij}$  e a difusividade própria  $D_i$  é dada por:

$$D_i = \frac{RT}{\sum_{j=1}^n \frac{\rho_j}{M_j} \zeta_{ij}} \quad (3.21)$$

Arranjando as duas equações acima, o gradiente de potencial químico pode ser reescrito baseado na velocidade média de fricção  $V_i$ :

$$\nabla \mu_i = -\frac{RT}{D_i} (v_i - V_i) \quad (3.22)$$

onde  $V_i$  é a velocidade média de fricção definida como:

$$V_i = \frac{\sum_{j=1}^n \frac{\rho_j \zeta_{ij} v_j}{M_j}}{\sum_{j=1}^n \frac{\rho_j \zeta_{ij}}{M_j}} \quad (3.23)$$

A relação entre a razão dos fatores de fricção é dada por

$$\frac{\zeta_{ij}}{\zeta_{ik}} = \frac{\alpha_j \hat{V}_j M_j}{\alpha_k \hat{V}_k M_k} \quad (3.24)$$

onde  $\alpha_j$  são constantes.  $\hat{V}_j$  e  $M_j$  são o volume específico parcial e a massa molar do componente  $j$ , respectivamente.

A partir destas considerações, a difusividade mútua generalizada é apresentada como (Mohammadi, 2005):

$$D_{ik} = \frac{\rho_i D_i M_i}{RT} \left[ 1 - \rho_i \hat{V}_i \left( 1 - \frac{\alpha_i}{\alpha_n} \right) \right] \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial \rho_k} \right)_{\rho_2} - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n-1} \left( 1 - \frac{\alpha_j}{\alpha_n} \right) \frac{\rho_i \rho_j \hat{V}_j D_j M_j}{RT} \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial \rho_k} \right)_{\rho_2} \quad (3.25)$$

$i, k = 1, \dots, n-1$

onde  $n$  se refere ao polímero e  $D_{ik}$  são as difusividades mútuas do solvente  $i$  junto com o solvente  $k$  no polímero  $n$ .

Como exemplo aplicado em polímeros com a presença concomitante de fases amorfa e cristalina como é o caso do polietileno, a fase cristalina sob a forma de

lamelas ou esferulitas de diversos tamanhos não absorve o solvente e retarda a difusão do solvente na fase amorfa pois se interpõem como barreira tortuosa a ser vencida (Lützow *et al.*, 1999). Assim, para descrição da difusividade binária mútua  $D_{11}$  do solvente (1) para um polímero semicristalino (2) considerando o papel do volume livre na fase amorfa e o efeito do grau de cristalinidade como tortuosidade, tem-se que

$$D_{11} = \frac{\rho_1 D_1 M_1}{RT} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} \right) = D_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln \rho_1} \quad (3.26)$$

onde Duda (1982) define que a atividade do solvente no polímero é igual a:

$$\frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln \rho_1} = (1 - \phi_1)^2 (1 - 2\phi_1 \chi_{12}) \left[ \frac{1}{\tau} \right] \quad (3.27)$$

onde  $\phi_1$  é a fração volumétrica do solvente no polímero,  $\chi_{12}$  é o parâmetro de interação polímero solvente e  $\tau$  é a tortuosidade.

Reunido as duas equações e a definição de  $D_1$  obtém-se a equação geral de difusão mútua do solvente no polímero.

$$D_{11} = D_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \exp\left(\frac{w_1 v_1^* + w_2 v_2^* \xi}{\hat{V}_{HF} / \gamma}\right) \times (1 - \phi_1)^2 (1 - 2\phi_1 \chi_{12}) \left[ \frac{1}{\tau} \right] \quad (3.28)$$

### 3.3 Métodos Experimentais

Existem várias técnicas ou métodos experimentais para medida da solubilidade e difusividade efetiva de voláteis em polímeros. Geralmente as técnicas de solubilidade podem ser adaptadas para medida de difusividade; entretanto, há várias técnicas específicas para cada caso.

Mulder (1999) classifica os principais métodos em três grandes grupos: método gravimétrico, método de queda de pressão e método cromatográfico.

### 3.3.1 Método Gravimétrico

Hedenqvist e Doghieri (2002) colocam que os experimentos utilizando técnicas variadas de gravimetria são muito populares para determinar a solubilidade e difusão de solutos em polímeros. Um típico experimento de sorção por gravimetria consiste em colocar uma amostra em uma balança e expor a mesma a uma corrente de gás, vapor ou líquido a uma temperatura pré-determinada ao mesmo tempo em que se faz a aquisição do aumento de peso até sua estabilização. Para obter a taxa de desorção deve-se efetuar o caminho contrário, passando uma corrente de gás inerte e acompanhando a queda de peso da amostra.

Após a coleta destas medidas, a difusividade é obtida a partir da regressão das curvas de peso utilizando a equação de Fick aplicada para as condições da amostra e do experimento. Quando a concentração de soluto é elevada a difusividade usualmente varia com este teor de soluto por efeitos plastificantes; assim, somente é possível ajustar os dados experimentais considerando a variação da difusividade com a concentração de soluto.

Yoon et al. (1992), Faridi et al. (1994) e Lutzow (1999) efetuaram medidas de difusividade por gravimetria utilizando microbalanças com mola de quartzo, cuja dilatação é proporcional ao peso.

Microbalanças eletrônicas foram utilizadas por Doong e Ho (1992), Hedenqvist et al. (1996), Mulder (1999) e Neway et al. (2001). Kiparissides et al. (2002) e Palamara (2003) utilizaram a balança separadamente para pesar cápsulas de sorção estática cujo peso é medido em determinados períodos de tempo.

### 3.3.2 Método da Queda de Pressão

Sato (1999), Lee et al. (2003) e Davis et al (2004) utilizam o método da queda de pressão para estimar medidas de solubilidade e difusividade em polietilenos. O método consiste na medida da queda de pressão causada em um sistema de volume constante contendo o polímero pela repentina sorção do soluto. Um inconveniente deste método está relacionado à determinação do valor inicial de

pressão e a escolha da pressão final de equilíbrio, já que a quantidade de gás deve ser rapidamente injetada.

Equação de estado com bons resultados de cálculo volumétrico da mistura gasosa como BWR e Peng-Robinson devem ser utilizadas para cálculo da massa inicial de solvente e após a sorção. A diferença é considerada como a solubilidade deste ou destes solventes no polímero.

Segundo Mulder (1999) o método gravimétrico e o de queda de pressão incluem a incerteza da mudança de volume do polímero (inchamento) devido a sorção do gás. Esta incerteza, entretanto, pode ser determinada por experimentos separados de pressão-volume-temperatura (PVT) para cálculo da mudança de volume.

### 3.3.3 Método Cromatográfico

Para medida da solubilidade, Mulder (1999) propõe que, primeiro haja a saturação do polímero com o gás do solvente desejado por um determinado número de horas. Na seqüência, o solvente não dissolvido no polímero é retirado com um rápido sopro de outro gás. O segundo gás passa através da amostra em uma determinada vazão e, após, é direcionado continuamente, ou por amostragem, a um cromatógrafo. A solubilidade é obtida através da integração da concentração de gás de todo o soluto purgado sobre todo o período de medição. A grande dificuldade deste método para medida de solubilidade é a necessidade da remoção de todo o excesso de solvente residual do espaço entre as partículas e os poros do polímero sem deixar nenhum solvente residual, enquanto que, ao mesmo tempo não deve remover qualquer solvente que está dissolvido no polímero, o que representa uma grande fonte de erro experimental.

Para análise de solventes residuais em produtos poliméricos existe uma técnica muito utilizada e comumente chamada de *Headspace*. Normatizada pela ABNT sob o código NBR 13058:2003, a técnica consiste da análise cromatográfica do espaço confinado de frascos herméticos contendo uma determinada quantidade

de amostra da qual foram extraídos os componentes voláteis por meio de aquecimento dos frascos em condições padronizadas de tempo e temperatura. Os resultados obtidos pela cromatografia são comparados contra um padrão previamente preparado.

Blevec et al. (2000) e Colakyan e Eisenger (2003) utilizaram o método cromatográfico para predição da difusividade, apresentando as seguintes vantagens: não há necessidade de se conhecer a solubilidade; vários voláteis podem ser desorvidos simultaneamente; serve para casos de difusão não-fickeana (difusão varia com a concentração).

A técnica por permabilidade (Brasndrup e Immergut, 1989), calcula a difusão por cromatografia através de uma membrana de polímero (filme) pela aplicação de um gradiente de pressão parcial do solvente, sendo de grande importância nas aplicações de polímeros em embalagens.

### 3.3.4 Outros métodos

Seland e Hafskjold (1998) desenvolveram a técnica de ressonância nuclear magnética por eco de gradientes de campo pulsante: "*Pulsed field gradient stimulated echo (PFGSTE) nuclear magnetic resonance (NMR)*" para medir diretamente a difusividade de tolueno em pó de polietileno vindo diretamente do reator.

Karlsson et al. (2001) utiliza o "*Forced Rayleigh Scattering (FRS)*" que é o método mais comum de ser utilizado para o estudo da difusão na região vítrea, mas usa corantes fotosensíveis.

Morrissey e Vesely (2000) desenvolveram uma técnica para medida de difusão por microscopia de luz para filmes finos onde se observa a modificação da fronteira de difusão.

Xie (1993), Arnould e Laurence (1992), Kong et al. 2002 e Faridi et al. (1994) utilizam a técnica de cromatografia gasosa inversa com coluna capilar para estimativa da difusão de voláteis em polímeros fundidos.

Bucknall (2001) utiliza reflexão de nêutrons para calcular a difusividade de oligômeros na superfície de polimetacrilato.

## **3.4 Dados de Solubilidade e Difusão**

Existem na literatura diversos dados sobre solubilidade e difusividade de solventes em polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e polietileno de alta densidade (HDPE), que permitem estabelecer bons valores iniciais para estudo de um equipamento de desvolatilização em contra-corrente. Geralmente acompanhando os dados, esses trabalhos contêm uma breve descrição do método experimental e do ajuste de uma equação de estado para a solubilidade ou do modelo de volumes livres para a difusão.

### **3.4.1 Dados de Solubilidade**

Nesta seção são apresentados vários dados e referências para a estimativa da solubilidade ou equilíbrio líquido-vapor de hidrocarbonetos nos diversos polietilenos. Os métodos empregados são diversos, iniciando nos derivados dos coeficientes de atividade, incluindo lei de Henry, até as equações de estado mencionadas na seção anterior.

Mulder (1999) realizou uma extensa revisão bibliográfica sobre os métodos e os resultados de solubilidade de solventes em polietileno lineares com eteno, 1-buteno e 1-hexeno, cujos dados se originam de 1958 até o presente momento, tendo inúmeros trabalhos sendo publicados sobre o tema. Mulder (1999) também apresenta um método experimental gravimétrico, os valores de inchamento para todas as amostras utilizadas e os valores de solubilidade para o eteno.

Hutchinson e Ray (1990) apresentaram os efeitos da sorção de monômeros na polimerização de poliolefinas como meio de explicar a grande diferença de concentrações entre a fase gasosa e a polimérica sobre a taxa de reatividade da polimerização. Para esta estimativa realizaram uma reunião de dados de literatura e propuseram a seguinte equação que segue a lei de Henry sendo válida para gases leves como eteno e propano em polietileno.

$$\log k_{s,i}^* = -2,38 + 1,08 \left( \frac{T_c}{T} \right)^2 \quad (3.29)$$

onde  $T_c$  é a temperatura crítica do solvente,  $T$  a temperatura do polímero e  $k_{s,i}^*$  a constante de solubilidade do solvente no polímero amorfo. Para conversão da constante de solubilidade em concentração de solvente no polietileno semicristalino tem-se:

$$C_{s,i}^* = k_{s,i} \frac{p_i}{\rho_{PEamorfo}} \cdot (1 - X) \quad (3.30)$$

onde  $C_{s,i}^*$  é a concentração de equilíbrio ou solubilidade do solvente  $i$  no polímero,  $p_i$  a pressão parcial do solvente no gás,  $\rho_{PEamorfo}$  a massa específica do polietileno amorfo e  $X$  a cristalinidade do polímero.

Para a estimativa da solubilidade de hidrocarbonetos como 1-buteno e 1-hexeno no polietileno, Castro *et al.* (1987) desenvolveram a seguinte equação analisando filmes de polietileno:

$$C_{s,i}^* = 7,91 \times 10^{-4} \cdot M_{w_i} \cdot \left( \frac{p_i}{p_v} \right)^{1,08} \quad (3.31)$$

nesta equação observa-se que a solubilidade do hidrocarboneto no polímero é diretamente proporcional à razão de pressão parcial sobre a pressão de vapor ( $\frac{p_i}{p_v}$  ou atividade) e da massa molar  $M_{w_i}$ , conforme mostra a Figura 3.2, cujos dados foram ajustado para uma cristalinidade de 50% e concordam com os resultados de Moore e Wanke (2001) e Yoon *et al.* (1996).

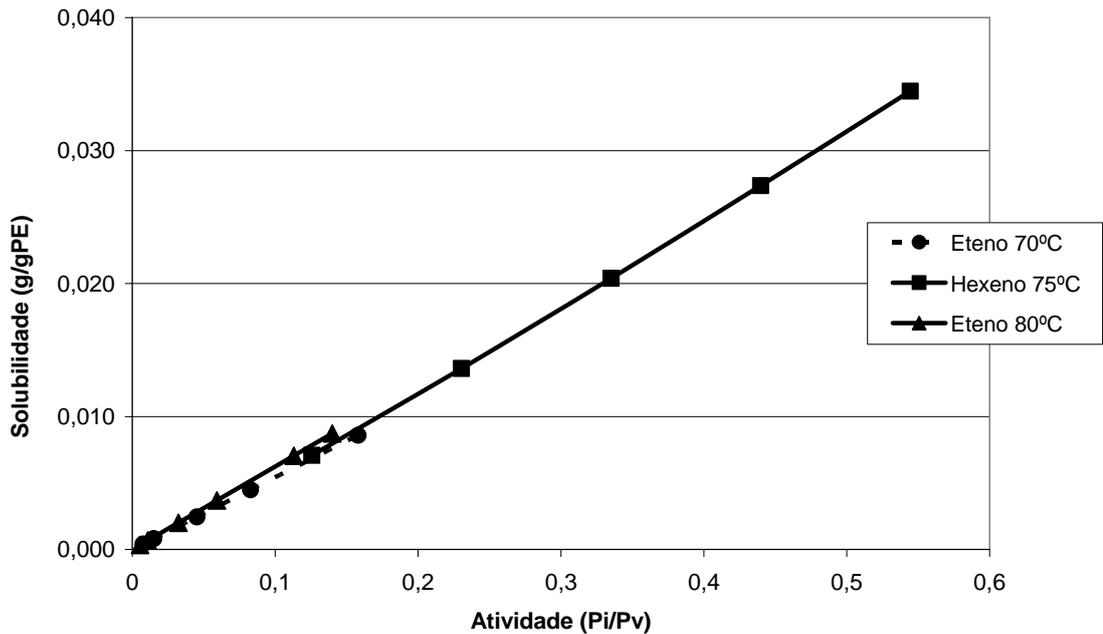


Figura 3.2 – Solubilidade de eteno e hexeno em LLDPE (Castro et al., 1987).

Moore e Wanke (2001) utilizaram um método gravimétrico para medida da solubilidade de eteno, 1-buteno e 1-hexeno em quatro amostras de polietileno linear com diferentes cristalinidades, concluindo que, enquanto a solubilidade do eteno concordava com a lei de Henry, a solubilidade do 1-buteno e 1-hexeno apresentava grandes desvios.

Apresentaram também que a solubilidade destes hidrocarbonetos no polímero amorfo cai com o aumento da cristalinidade da resina.

Yoon et al. (1996) estudaram a solubilidade de 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno em amostras de polietileno lineares de 1-buteno e 1-hexeno com diferentes densidade e temperaturas. A correlação final foi efetuada com o modelo de Flory-Huggins, obtendo parâmetros um pouco diferentes para cada amostra de densidade.

McKenna (1998) analisou a solubilidade do eteno e 1-buteno em HDPE e LDPE apresentando valores de solubilidade para a fase amorfa, segundo a equação de Flory-Huggins, com coeficiente de interação igual a 0,3. Forneceu também valores de cristalinidade destes dois polímeros por calorimetria indicando que ambos reduzem a sua cristalinidade com a temperatura, embora de forma contínua em LDPE, e de forma súbita em HDPE perto da região da temperatura de

amolecimento. Esta queda de cristalinidade e da temperatura de amolecimento também foram correlacionados com o percentual de buteno no polímero.

Lutzow et al. (1999) estudaram a solubilidade e difusividade de n-heptano e tolueno em LDPE, LLDPE e de HDPE. Na comparação da solubilidade verificou-se que as solubilidades do solvente no LDPE e no LLDPE são muito semelhantes o que já não ocorre com o HDPE que apresenta uma solubilidade bem menor.

Loulli e Tassios (2000) apresentaram dados de ajuste da equação de estado de Peng-Robinson para predição do equilíbrio líquido-vapor para misturas de solvente-polímeros a baixas pressões para HDPE e LDPE.

Orbey et al. (1998), Gross et al. (2003), Kinzl et al. (2000) e Bokis et al. (2002) apresentaram as constantes de ajuste das equações de estado PC-SAFT para o eteno em LDPE e 1-hexeno, eteno, nitrogênio e n-butano em LLDPE com hexeno. Estes últimos dados prevêm o efeito anti-solvente do nitrogênio e dióxido de carbono na solubilidade do hexeno.

McCabe et al. (2001) examinaram a absorção de hidrocarbonetos em polietileno de baixa densidade utilizando a equação de estado SAFT-VR.

Economou (2002) aplicou com sucesso a equação de estado SAFT para o equilíbrio de fase do eteno, n-butano, n-hexano, n-hexano, n-octano, benzeno e tolueno em polietileno de baixa densidade a pressão atmosférica a temperaturas elevadas.

Gauter e Heideman (2001) e Krenz et al. (2003) apresentaram a equação de estado de Sanchez-Lacombe para a estimativa de equilíbrio em sistema de polietileno-hidrocarbonetos.

Para este trabalho de modelagem do desvolatilizador será utilizada a Equação 3.30 para estimativa da solubilidade do eteno e a Equação 3.31 para a solubilidade do hexeno em polietileno LLDPE e HDPE.

### 3.4.2 Dados de Difusividade

Enquanto a solubilidade é uma qualidade termodinâmica de mais fácil definição e caracterização, o processo difusivo, caracterizado como uma propriedade de transferência de massa, apresenta muitas outras influências que alteram sua medida intrínseca.

Flynn (1982) realizou uma extensa pesquisa para coletar os dados de difusão de compostos orgânicos em poliolefinas. Nesta coleção, há uma grande relação de difusividades para o LDPE e HDPE, inclusive com a variação da mesma com a temperatura. A correlação que utilizou para tabular os dados foi a seguinte:

$$D_0 = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3.32)$$

Yoon (1994) determinou experimentalmente a difusividade para eteno, propeno em polietileno, copolímeros de eteno/propeno e eteno/buteno.

Kiparissides (2003) determinou a solubilidade e difusividade do eteno em um polietileno semicristalino em função da temperatura e da fração volumétrica de eteno no polímero.

Hedenqvist et al. (1996) estudaram a difusividade do n-hexano em polietilenos lineares e ramificados ou LDPE. Neway et al. (2001) estudaram a difusividade do n-hexano em LLDPE de octeno e buteno de cristalinidades e massas molares bem distintos tendo como conclusão que a difusividade era fortemente influenciada por estes dois fatores.

Lützow et al. (1999) estudaram a difusividade de n-heptano e tolueno em LDPE, LLDPE e HDPE. Os dados apresentados na Figura 3.3 mostraram que a difusividade no LDPE é um pouco maior que a no LLDPE e bem maior que no HDPE devido a maior presença das regiões cristalinas, também observaram que a difusividade é fortemente influenciada pela concentração de solvente no polímero.

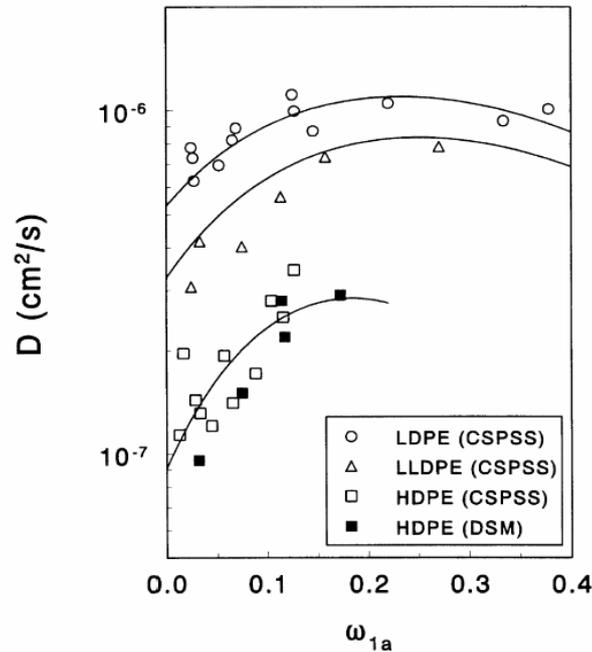


Figura 3.3 – Difusão do n-heptano em diversos tipos de polietileno (Lützow et al., 1999)

Hedenqvist e Doghieri (2002) publicaram dados de difusividade do n-hexano em HDPE, a 37°C, apresentando uma equação empírica válida para concentrações reduzidas de solvente em polímero também apresentada por Meares (1993) e Dabral et al. (2002):

$$D = D_0 \exp(\alpha C) \quad (3.33)$$

onde  $D_0$  é a difusividade em função da temperatura,  $C$  é a concentração de polímero tendo  $\alpha$  como parâmetro de ajuste e  $D$  a difusividade do solvente no polímero em função da temperatura e concentração. A representação esquemática desta curva está mostrada na Figura 3.4 onde as duas curvas representam diferentes ajustes para os dados experimentais.

Neway et al. (2001) apresentou uma equação empírica mas de boa preditibilidade para baixas concentrações de monômero quando ajustada com dados de literatura:

$$D = D_0 \exp(\alpha \phi_2) \quad (3.34)$$

onde  $\phi$  é a fração amorfa do polímero e  $f_2$  é a fração penetrável da fase amorfa do polímero. Dos dados levantados para polietileno,  $f_2$  é constante para baixas concentrações de solvente e logo  $\phi f_2$  é função linear somente da fração amorfa.

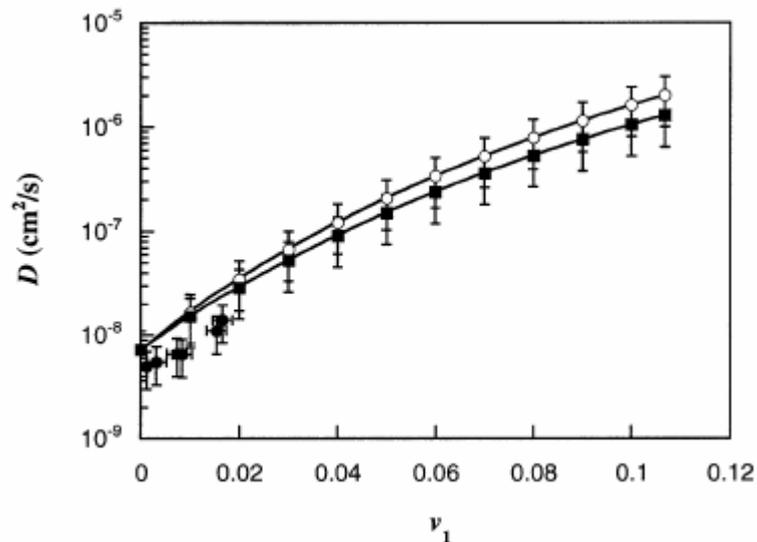


Figura 3.4 – Difusividade do n-hexano em HDPE em função da fração volumétrica de n-hexano (Hedenqvist e Doghieri, 2002).

Dos dados encontrados na literatura para difusividade de eteno e n-hexano em LLDPE e HDPE montou-se a Tabela 3.1 para difusividade de eteno e a Tabela 3.2 para a difusividade de n-hexano.

**Tabela 3.1** – Dados de difusividade de eteno em LLDPE.

Difusividade $\text{cm}^2/\text{s} \times 10^7$	Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Cristalinidade	Referência
2	60	0,733	1
4,2	80	0,733	1
1,5	22	0,481	1
2	37	0,481	1
3,5	44	0,481	1
8	60	0,481	1
12	72	0,481	1
0,68	25	0,473	2
0,15	25	0,829	2

Referências: 1) Kiparissides et al., (2003) e 2) Pauly, (1989)

**Tabela 3.2** – Dados de difusividade de n-hexano em LLDPE.

Difusividade cm <sup>2</sup> /s x10 <sup>7</sup>	Temperatura °C	Cristalinidade	Referência
2	70	0,424	1
0,5	70	0,682	1
0,0143	25	0,735	2
0,0262	25	0,648	2
0,140	25	0,475	2
0,132	25	0,468	2
0,0301	25	0,566	2
0,0130	25	0,642	2
0,0417	25	0,628	2
0,0236	25	0,614	3
0,0406	25	0,517	3
0,0488	25	0,510	3
0,0761	25	0,460	3
0,112	25	0,446	3
0,103	25	0,439	3
0,168	25	0,381	3
0,586	25	0,291	3
0,014	25	0,642	4
0,072	37	0,642	4
0,0257	25	0,614	5
0,0485	25	0,517	5
0,0525	25	0,510	5
0,0904	25	0,460	5

Referências: 1)Lutzow et al. (1999), 2)Hedenqvist et al. (1996), 3)Neway et al., (2001), 4)Hedenqvist et al., (2002) e 5)Hedenqvist et al. (2001)

Observando os modelos de difusividade apresentados na literatura e os dados obtidos de difusividade do eteno e n-hexano em LLDPE e HDPE em função da cristalinidade  $X$  e da temperatura  $T$  utilizou-se a formulação da Equação 3.34 de Neway et al . (2001) e a dependência com a temperatura da Equação 3.32 expressa da seguinte forma:

$$D_{i,PE} = A_i \cdot \exp(B_i \cdot (1 - X)) \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (3.35)$$

A estimação dos parâmetros A, B e E para o cálculo da difusividade do eteno e n-hexano, bem como a qualidade do modelo, é apresentada na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3** – Resultado da estimação de parâmetros para a equação da difusividade do eteno e n-hexano em LLDPE.

eteno em LLDPE			
	A	B	E
Estimativa	0,11104	5,46044	40867
Desvio padrão	0,10240	0,43924	2702
$R^2 = 0,9887$			
n-hexano em LLDPE			
	A	B	E
Estimativa	0,05069	6,64189	46352
Desvio padrão	0,03498	0,54227	1949
$R^2 = 0,9807$			

Para os dois conjuntos de dados a qualidade da estimação foi boa pois a correlação dos dados foi próxima de 1 e, inclusive, os valores do parâmetro exponencial E, que considera a influência da difusividade com a temperatura, são similares aos encontrados na literatura.

A matriz de correlação dos parâmetros estimados é apresentada pela Tabela 3.4 e mostra uma independência entre do efeito da cristalinidade com a temperatura, (parâmetros B e E). Como é de se esperar, há uma forte correlação entre o parâmetro pré-exponencial A com o parâmetro E referente à influência da temperatura.

**Tabela 3.4** – Correlação entre os parâmetros estimados para a equação da difusividade do eteno e n-hexano em LLDPE.

eteno em LLDPE			
	A	B	E
A	1,000	0,044	0,973
B	0,044	1,000	0,271
E	0,973	0,271	1,000

n-hexano em LLDPE			
	A	B	E
A	1,000	-0,215	0,899
B	-0,215	1,000	0,233
E	0,899	0,233	1,000

Os hidrocarbonetos analisados no capítulo referentes aos resultados são o eteno e 1-hexeno. Devido à semelhante massa molar e geometria considera-se que a difusividade do 1-hexeno é muito similar a do n-hexano.

## **Capítulo 4.**

### **Modelagem da Desvolatilização**

Um modelo matemático de um processo de desvolatilização do polietileno de hidrocarbonetos como eteno e hexeno deve ser tal que possa prever o comportamento do equipamento e possa, também ser utilizado para determinação de condições operacionais seguras, para a otimização do processo e para o desenvolvimento de novos produtos. Neste capítulo, são detalhados os modelos desenvolvidos considerando o uso de nitrogênio (gás não condensante) e de vapor de água saturado.

A modelagem apresentada, derivadas da revisão bibliográfica e dos capítulos sobre difusão e escoamento de sólidos, possuem inúmeras considerações para a transferência de massa, de energia e de quantidade de movimento, conforme será visto no detalhamento do equacionamento.

#### **4.1 Equipamento para remoção de voláteis**

Segundo discussão apresentada na revisão bibliográfica, o equipamento de desvolatilização de hidrocarbonetos de polímeros mais utilizado nos processos de produção de polietileno são operados com leito descendente de polímero em contracorrente com nitrogênio ou vapor que atuam como agentes de remoção de voláteis.

A apresentação esquemática do equipamento aparece na Figura 4.1, onde o polímero proveniente do sistema de reação saturado em hidrocarbonetos, entra no vaso de remoção previamente cheio. Dentro do vaso, o polímero, em uma trajetória descendente encontra em contra-fluxo nitrogênio ou vapor de água saturado. O nitrogênio ou vapor sai pelo topo carregando os hidrocarbonetos removidos e o polímero desvolatilizado sai pelo fundo.

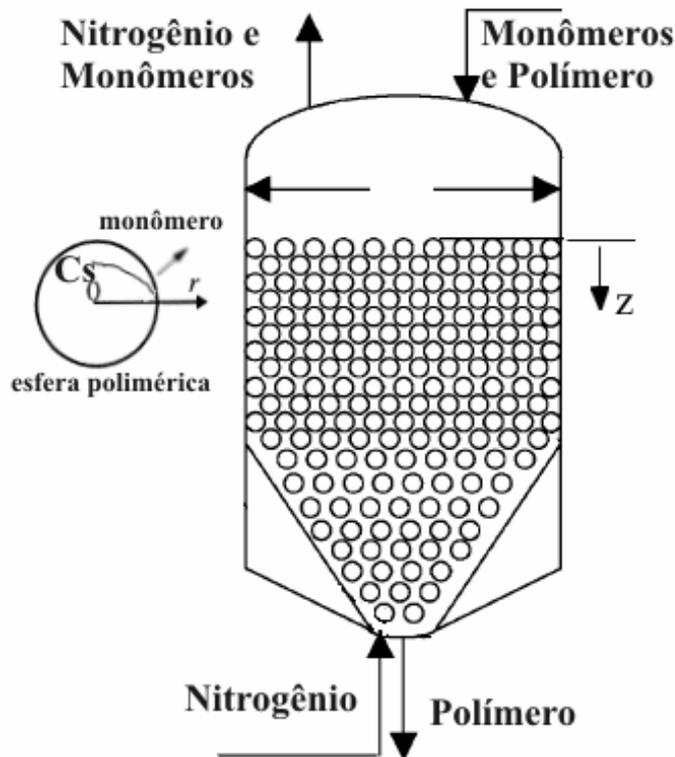


Figura 4.1 – Representação esquemática de um equipamento de desvolatilização

Para a modelagem matemática do desvolatilizador com nitrogênio considera-se um leito cilíndrico cujas partículas em determinada seção circular apresentam as mesmas características e logo, uma partícula polimérica é representante desta seção. Esta partícula, ao longo de sua trajetória descendente axial, tem alterada sua concentração interna de hidrocarbonetos ao longo de sua coordenada radial devido à passagem de uma corrente de gás em contracorrente, conforme a representação esquemática da partícula de polímero mostrada na Figura 4.2.

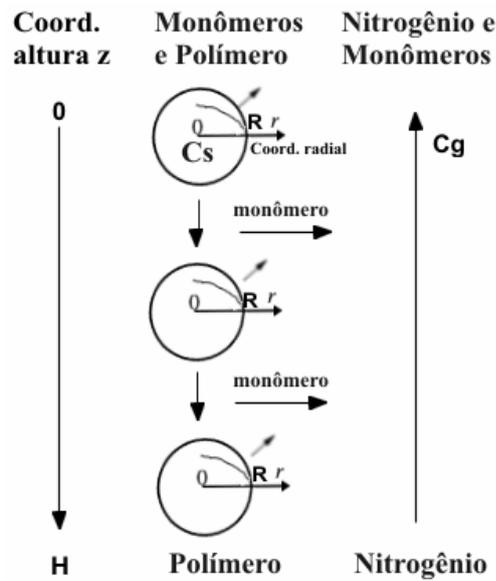


Figura 4.2 – Representação da partícula de polímero descendente com nitrogênio em contracorrente

Na coordenada axial de altura, considera-se a entrada de polímero e saída de gás com hidrocarbonetos como posição zero, enquanto que o fundo, ou saída de polímero e entrada de gás, está na posição H.

Dentro do vaso, o polímero segue uma trajetória de fluxo empistonado ou *plug-flow* descendente, sem mistura axial, encontrando em contra-fluxo o agente responsável pela remoção dos hidrocarbonetos do polímero, nitrogênio ou vapor saturado também com fluxo empistonado. Evita-se a ocorrência de fluidização no sistema pela monitoração e limitação da velocidade ascensional de gás com a velocidade mínima de fluidização.

Considera-se para a partícula o formato de simetria esférica tomando como posição zero da coordenada radial o centro da esfera e como posição R a superfície externa da esfera.

Considera-se que o hidrocarboneto ao sair da esfera através do processo de transferência de massa difusivo seja arrastado pela corrente gasosa.

No caso da desvolatilização com vapor de água saturado a modelagem matemática considera a condensação de água sobre a esfera devido a transferência de calor provocada pelo aquecimento do polímero que entra mais frio que o vapor, conforme indicado na Figura 4.3.

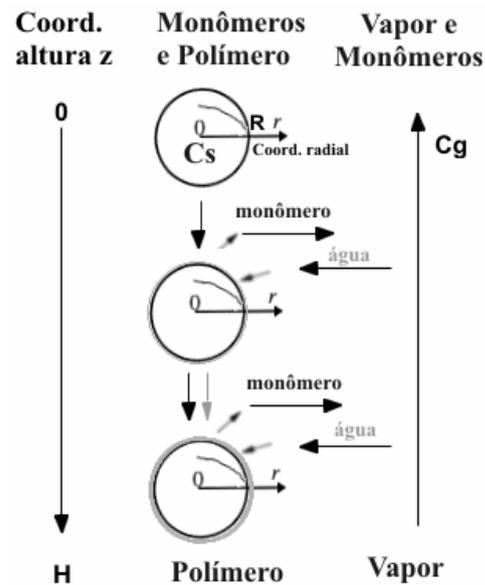


Figura 4.3 – Representação da partícula de polímero descendente com vapor condensante em contracorrente.

É considerado que o condensado de vapor fica sobre a superfície do polímero sendo então carregado para baixo junto com o polímero.

Para ambos os casos, considera-se a parede do cilindro como adiabática pois a troca de calor das esferas e do gás na parede é desprezível. Também coloca-se que a solubilidade do fluido de arraste é desprezível.

## 4.2 Equacionamento para a esfera de polímero

Segundo Colakyan e Eisinger (2003), a remoção dos monômeros ou solventes residuais de polímeros pode ser descrita por um processo de dois passos envolvendo o transporte dos monômeros ou solventes para a superfície por difusão e o transporte destes para a corrente de gás ou vapor por convecção.

Enquanto a etapa limitante do processo de remoção pode ser dada pela difusão, por convecção ou por ambas, Qi e Krishnan (1996) e Incavo et al. (1996) relatam que o processo de remoção de teores menores de 4% de hexano em polietileno HDPE é controlado por difusão. Quadri (1998), estudando a retirada de solvente de EPDM em uma solução aquosa, considera as resistências de transporte convectivas entre a superfície do polímero e o meio constituído de bolhas de vapor d'água em água) ao estabelecer condições de contorno convectivas, entretanto no

desenvolvimento do seu estudo estas resistências mostram-se menores que as difusivas que o solvente de peso molecular.

O fato das partículas advindas do reator de polimerização serem porosas, conforme mostrado nos trabalhos de McKenna e Soares (2001), Martin e McKenna (2002), Fenandes e Lona (2002) e Grof et al. (2005), estabelece que o caminho de difusão real deve ser menor que o tamanho externo da partícula, ou seja, até a superfície do poro, cuja relação é estabelecida pelas propriedades de morfologia da partícula, como ilustrado na Figura 4.4.

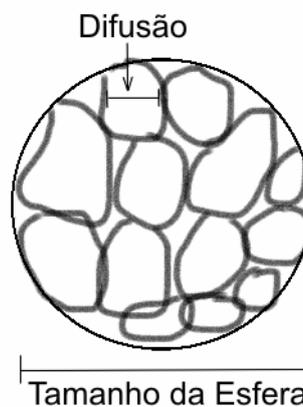


Figura 4.4 – Tamanho da esfera e caminho de difusão

O efeito da morfologia da partícula nas propriedades de transporte de massa é extensamente estudada por Kittilsen (2001) que propõe um modelo de partícula com três níveis: macro, meso e microporos. Neste último modelo, a fragmentação do catalisador na polimerização cria esta morfologia cuja mesopartícula de tamanho 20 a 30% do raio da partícula é que estabelece as resistências difusivas mais significativas para a taxa de polimerização. Martin e McKenna (2002), por outro lado determinaram que o caminho de difusão para as partículas de polímero estudadas eram da mesma ordem de grandeza das partículas conforme análise de MEV e um experimento de difusão.

O raio médio da partícula  $R_{partícula}$  é estabelecido através da análise da distribuição granulométrica da partícula e calculado através da seguinte equação:

$$R_{partícula} = \frac{1}{\sum_i \left( \frac{x_{p,i}}{R_i} \right)} \quad (4.1)$$

onde  $x_{p,i}$  é a fração mássica das partículas que possuem o raio  $R_i$ , determinado pelo diâmetro das aberturas das peneiras utilizadas.

Segundo a proposta de Martin e McKenna (2002), para adequar os resultados do modelo aos dados experimentais, será ajustado o caminho de difusão durante a estimação de parâmetros como método de verificação dos mecanismos que governam a transferência de massa.

#### 4.2.1 Balanço de Massa na Esfera

A equação da continuidade geral para espécies é colocada como:

$$\frac{\partial \rho_{s,i}}{\partial t} = -(\nabla \cdot \rho_{s,i} \mathbf{v}_s) + (\nabla \cdot D_{i,j} \nabla \rho_{s,i}) + r_i \quad (4.2)$$

o termo do lado esquerdo representa a taxa de acúmulo, o primeiro termo do lado direito representa a advecção, o segundo termo representa a difusão e o último a taxa de reação química.

Considerando um sistema de leito descendente constituído por esferas em contra-corrente com nitrogênio, uniformidade axial e radial sem reação química, que tem sua secção reta mostrado na Figura 4.1, o balanço de massa multicomponente para uma partícula esférica resulta na seguinte equação, derivada de Yao e McAuley (2001).

$$\frac{\partial C_{s,i}}{\partial t} + \frac{\partial (C_{s,i} v_s)}{\partial z} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \sum_{j=1}^n D_{i,j} \frac{\partial C_{s,j}}{\partial r} \right) + Db \frac{\partial^2 C_{s,i}}{\partial z^2} \quad (4.3)$$

onde  $D_{i,j}$  é a difusividade principal e cruzada dos solventes  $i$  e  $j$  no polímero,  $C_{s,i}$  é a conteúdo molar do solvente  $i$  na esfera (mol/kg) que varia com o tempo  $t$ , com a posição radial da esfera  $r$  e com a altura do leito descendente  $z$ .  $v_s$  é a velocidade do sólido,  $Db$  é a difusividade efetiva axial que representa desvios do comportamento de leito empistonado como misturas de polímero ao longo do leito descendente.

Para o caso de vapor a equação acima é modificada para incluir o efeito da condensação de água:

$$\frac{\partial C_{s,i}}{\partial t} + \frac{\partial(C_{s,i}v_s)}{\partial z} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \sum_{j=1}^n D_{i,j} \frac{\partial C_{s,j}}{\partial r} \right) + \frac{q_{ag}}{(1-\varepsilon)M_w\rho_s} + Db \frac{\partial^2 C_{s,i}}{\partial z^2} \quad (4.4)$$

onde  $q_{ag}$  é a taxa de condensação do vapor de água sobre a esfera e  $\varepsilon$  é a porosidade do leito de polímero.

Devido às características hidrofóbicas do polímero considera-se no modelo que a água estabelece somente uma camada externa junto à superfície e seus poros; logo, não ocorre difusão da mesma para dentro da matriz polimérica e também não é considerado qualquer efeito da água dentro dos poros.

As Equações 4.3 e 4.4 acima estão sujeitas à condição de contorno de simetria do interior da esfera,

$$\left. \frac{\partial C_{s,i}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (4.5)$$

e de transporte convectivo na superfície sólido-gás,

$$\sum_{j=1}^n D_{i,j} \left. \frac{\partial C_{s,j}}{\partial r} \right|_{r=R} = \frac{1}{\rho_p R_g T_s} k_{g,i} (p_i^* - p_i) \quad (4.6)$$

onde  $p_i^*$  é a pressão parcial de equilíbrio na superfície líquido-sólido,  $p_i$  é a pressão parcial do solvente  $i$  no gás,  $k_{g,i}$  é o coeficiente convectivo de transferência de massa,  $\rho_p$  é a massa específica do polímero,  $T_s$  é a temperatura média do sólido na seção radial,  $R_g$  é a constante dos gases e  $R$  é o raio do caminho de difusão considerado, conforme a Figura 4.4.

O coeficiente convectivo de transferência de massa da esfera é calculado utilizando a equação discutida na seção 2.5.3:

$$Sh = 2 + 1.8Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (4.7)$$

O conteúdo de solvente no polímero na entrada do equipamento é dada por

$$C_{s,i}(t, r, 0) = C_{s,i, entrada} \quad (4.8)$$

Como condição inicial se considera que a concentração de solventes é homogênea em todo o leito.

$$C_{s,i}(0, r, z) = C_{s,i, inicial} \quad (4.9)$$

A concentração do nitrogênio na esfera é considerada desprezível, através da consideração que o coeficiente de transferência de massa convectivo e a solubilidade na esfera são nulos. O vapor segue a mesma premissa, mas considera-se que o mesmo condensa sobre a partícula devido à troca de calor entre eles.

Considerando que o processo de dessorção é governado pela difusão, o fluxo molar de dessorção dos solventes da partícula  $q_{s,i}$  para o meio de remoção, conforme proposto por Anselmo et al. (2001), é dado por:

$$q_{s,i} = - \sum_{j=1}^n D_{i,j} \frac{\partial C_{s,i}}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (4.10)$$

$$i = 1, n$$

A concentração mássica média de um determinado solvente no polímero,  $\bar{C}_{sf,i}$ , pode ser obtida pela integração da concentração deste em toda partícula esférica:

$$\bar{C}_{sf,i}(t, z) = M w_i \int_0^R \frac{4\pi r^2 C_{s,i}(t, r, z)}{(4/3)\pi R^3} dr \quad (4.11)$$

onde  $M w_i$  é a massa molar média do solvente  $i$ .

A velocidade do sólido descendente usando a área da seção transversal  $a_t$ , a porosidade ou fração de vazios do leito  $\varepsilon$  e a taxa mássica de polímero  $\dot{m}_s$  é expressa por:

$$v_s = \frac{1}{a_t(1-\varepsilon)} \left( \frac{\dot{m}_s}{\rho_s} + \frac{\dot{m}_{ag}}{\rho_{ag}} \right) \quad (4.12)$$

sendo que a taxa de água condensada sobre a partícula  $\dot{m}_{ag}$  é empregada no caso do agente de remoção utilizado ser vapor saturado, e  $\rho_{ag}$  é a massa específica da água condensada.

A taxa de condensação da água condensada sobre a esfera é função da troca térmica efetuada pela partícula com o vapor expressada pela taxa de condensação  $q_{ag}$ .

$$\frac{\partial \dot{m}_{ag}}{\partial z} = +a_t q_{ag} \quad (4.13)$$

Na topo do equipamento de remoção, junto a entrada de esferas e saída de vapor é considerada que não há água condensada, logo:

$$\dot{m}_{ag}(0) = 0 \quad (4.14)$$

### 4.2.2 Balanço de Energia na Esfera

Devido à grande porosidade da partícula, a diminuta extensão da mesopartícula e à grande incerteza nos coeficientes de troca térmica, o perfil de temperatura no interior da esfera é considerado constante nos modelos de Anselmo (1998), Quadri (1998) e Matthews (1986). Entretanto, a temperatura da esfera sofre influência da troca térmica com o gás em contracorrente e com a parede (para as partículas em contato com esta). Para a remoção dos hidrocarbonetos, a partícula de polímero também deve ceder o calor de vaporização para que o mesmo se transfira para a fase gasosa. Derivado de Anselmo (2001) e Yao e McAuley (2001), o balanço de energia considerando a temperatura do polímero homogênea e parede adiabática pode ser escrito como sendo:

$$(1 - \varepsilon) \rho_s C_{p_s} \frac{\partial T_s}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \rho_s C_{p_s} v_s \frac{\partial T_s}{\partial z} = h_p a_v (T_g - T_s) - a_v \rho_s \sum_{j=1}^n \Delta H_{s,j} q_{s,j} M w_j \quad (4.15)$$

onde  $C_{p_s}$  é o calor específico do polímero,  $\Delta H_s$  é o calor de vaporização do solvente,  $h_p$  é o coeficiente convectivo de transferência de calor gás-sólido,  $T_g$  é a

temperatura do gás e  $a_v$  é a área de transferência de calor das esferas por volume de leito.

Os coeficientes convectivos de troca térmica da esfera com o meio, conforme comentado na seção 2.5.3 são obtidos com a seguinte expressão de Ranz (1952):

$$Nu = 2 + 1.8Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (4.16)$$

Para este sistema, a temperatura de entrada do sólido  $T_{s,entrada}$ , bem como sua condição inicial em todo equipamento,  $T_{s,inicial}$ , devem ser apresentadas:

$$T_s(r,0,t) = T_{s,entrada} \quad (4.17)$$

$$T_s(r,z,0) = T_{s,inicial} \quad (4.18)$$

### 4.3 Equacionamento dos agentes de desvolatilização

A retirada dos hidrocarbonetos ou solventes do polímero pode ser efetuada pela passagem em contra-corrente de nitrogênio ou de vapor de água saturado a baixa pressão. O vapor superaquecido não é considerado devido à proximidade da temperatura de amolecimento do polímero, no caso polietileno, que impossibilita uma maior temperatura de superaquecimento. Se houver superaquecimento do vapor em menor grau, haverá contato direto com o vapor condensado que está junto com a partícula, levando-o para as condições de saturação. O vapor condensa devido à troca de calor para aquecimento do polímero.

#### 4.3.1 Balanço de Massa do Gás e do Vapor

Para o lado do gás ascendente, o balanço de massa multicomponente é expresso pela seguinte equação abaixo para os solventes e inertes com o nitrogênio:

$$\varepsilon \frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial (C_{g,i} v_g)}{\partial z} = +\rho_s a_v q_{s,i} \quad (4.19)$$

onde  $C_{g,i}$  é a concentração molar dos gases presentes, do  $v_g$  é a velocidade intersticial do gás. A migração dos solventes para a fase gasosa é dada pelo fluxo  $q_{s,i}$  definido pela equação 4.10.

Quando do emprego de vapor é adicionado, o fluxo de vapor condensante na equação acima:

$$\varepsilon \frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial (C_{g,i} v_g)}{\partial z} = +\rho_s a_v q_{s,i} - \frac{q_{ag}}{Mw_{ag}} \quad (4.20)$$

acrescido por  $q_{ag}$ , correspondente à quantidade de água que passa a acompanhar a partícula de polímero.

Considera-se, neste equacionamento, que a transferência de massa por difusão na fase gasosa é comparável transferência de massa por advecção, assim como a formação de bolhas de gás que afetariam as concentrações ao longo do leito são desprezíveis.

A condição de entrada do gás para cada componente  $C_{g,i,entrada}$  é estabelecida no fundo do desvolatilizador, na posição correspondente à altura H, enquanto que a condição inicial para todo o equipamento é dada por  $C_{g,i,inicial}$  no caso, igual a concentração de entrada.

$$C_{g,i}(H,t) = C_{g,i,entrada} \quad (4.21)$$

$$C_{g,i}(z,0) = C_{g,i,inicial} \quad (4.22)$$

O perfil da vazão total de gás ao longo do equipamento é:

$$\frac{\partial \dot{m}_g}{\partial z} = a_t \left\{ a_v \left[ \rho_s \sum_{i=1}^n q_{s,i} \cdot Mw_i \right] - q_{ag} \right\} \quad (4.23)$$

que considera o fluxo de monômeros ao longo do leito  $i \sum_{n=1}^n q_{s,i}$  e o efeito da condensação de vapor  $q_{ag}$  sobre as partículas ao longo do leito.

Devido à mudança na composição do gás e da pressão ao longo do leito, a velocidade do gás ascendente é expressa por:

$$v_g(z) = \frac{\dot{m}_g(z)}{\rho_g(z) a_i \varepsilon} \quad (4.24)$$

A mudança de composição provocada pela migração de solvente da esfera para o gás altera a pressão parcial dos componentes  $p_i(z)$  na corrente ascendente provocando uma mudança na taxa de difusão dos componentes:

$$p_i(z) = y_i(z) \cdot P(z) \quad (4.25)$$

onde  $P(z)$  é a perfil de pressão ao longo do equipamento e  $y_i(z)$  são as frações molares dos componentes abaixo calculado por:

$$y_i(z) = \frac{C_{g,i}(z)}{\sum_{i=1}^n C_{g,i}(z)} \quad (4.26)$$

A variação da massa específica do gás devido à mudança da composição do gás ascendente ao longo do equipamento é obtida pela equação abaixo:

$$\frac{1}{\rho_g(z)} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i(z)}{\rho_{g_i}(z)} \quad (4.27)$$

onde  $x_i(z)$  é a fração mássica da mistura gasosa obtida com a seguinte expressão:

$$x_i(z) = \frac{y_i(z) M w_i}{\sum_{i=1}^n y_i(z) M w_i} \quad (4.28)$$

$\rho_{g_i}(z)$  é a massa específica individual para cada componente da mistura gasosa. Devido à baixa pressão de operação dos equipamentos desvolatilizadores, a

equação de gases ideais pode ser utilizada para cálculo das massas específicas individuais:

$$\rho_{g_i}(z) = \frac{P(z) \cdot y_i(z) M w_i}{R_{gas} T_g(z)} \quad (4.29)$$

Para cálculo da variação da pressão do sistema ao longo do leito emprega-se a equação de Ergun (Perry, 1997) :

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \left[ 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu_g v_g}{(\phi \cdot dp)^2} + 1,75 \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \right) \frac{\rho_g v_g^2}{\phi \cdot dp} \right] \quad (4.30)$$

onde  $\mu_g$  é a viscosidade dinâmica média do gás,  $\phi$  é a esfericidade da partícula e  $dp$  é o diâmetro da partícula. A condição de contorno de pressão no fundo do equipamento é  $P_0$ .

$$P(H) = P_0 \quad (4.31)$$

### 4.3.2 Balanço de Energia do Gás ou Vapor

O balanço de energia para gás incondensável pode ser expresso pela equação:

$$\varepsilon \rho_g C_p \frac{\partial T_g}{\partial t} + \varepsilon \rho_g C_p \left( v_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) = h_p a_v (T_s - T_g) \quad (4.32)$$

O termo do lado direito representa a troca térmica com as partículas de polímero. Os coeficientes de troca térmica com o sólido são aqueles mencionados na seção de transferência de calor de sólidos.

A equação acima está sujeita à condição de temperatura do gás na entrada do desvolatilizador e a condição inicial em todo leito dada pelas seguintes equações:

$$T_g(H, t) = T_{g \text{ entrada}} \quad (4.33)$$

$$T_g(z, 0) = T_{g \text{ inicial}} \quad (4.34)$$

O balanço de energia para o caso de um vapor de água saturado se resume a seguinte equação:

$$T_g(z) = Te(y_{vapor}(z), P(z)) \quad (4.35)$$

que expressa que a temperatura da fase gás é igual a temperatura de equilíbrio do vapor d'água saturado  $Te(z)$  nas condições de pressão parcial dadas, função da fração molar de vapor no gás  $y_{vapor}(z)$  e da pressão do sistema  $P(z)$ , aproximada pela equação de Antoine:

$$Te(z) = A_0 \cdot \ln(y_{vapor}(z)P(z)) + B_0 \quad (4.36)$$

Considera-se que os outros gases não condensantes estão bem misturado com o vapor e estarão na mesma temperatura do vapor. A energia para elevação ou redução da temperatura destes gases é desprezada no balanço de energia devido à pequena contribuição que trazem ao sistema frente ao calor latente de condensação do vapor.

Quando da utilização de vapor, a condição de entrada e inicial do vapor estão relacionadas à temperatura de equilíbrio obtida com a pressão de operação do sistema.

$$T_g(H, t) = Te(y = 1, P_0) \quad (4.37)$$

$$T_g(z, 0) = Te(y = 1, P_0) \quad (4.38)$$

Devido ao vapor de água estar no estado saturado, qualquer troca térmica não provocará uma mudança de temperatura mas uma condensação de vapor. O valor desta condensação é expresso pela taxa de condensação da água  $q_{ag}$  sobre a esfera provocada por diferenças de temperatura entre o vapor e a esfera.

$$q_{ag} = \frac{h_p a_v (T_g - T_s)}{\Delta H_{vapor}} \quad (4.39)$$

onde  $\Delta H_{vapor}$  é o calor latente do vapor.

## 4.4 Equacionamento Geral de Leito Fluidizado

Para comparação de eficiências entre equipamentos de desvolatilização operando em leito descendente versus leito fluidizado, é equacionado a seguir um modelo para remoção de voláteis operando com leito fluidizado.

Colakyan e Eisinger (2003), Quadri (1998), Cozewith (1994) e Matthew (1986) colocam que, embora o processo de remoção seja dividido entre o processo convectivo e o difusivo, para a maioria dos casos de remoção residual de monômeros a resistência dominante é a difusão intrapartícula. Logo, considerando a difusão do monômero através da partícula esférica, tem-se a seguinte equação diferencial:

$$\frac{\partial C_{s,i}}{\partial t} = \frac{D_{m,i}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_{s,i}}{\partial r} \right) \quad (4.40)$$

onde  $D_{m,i}$  é a difusividade efetiva do monômero considerado constante e  $C_{s,i}$  é a concentração do monômero  $i$  ao longo do raio da partícula.

As condições de contorno que se aplicam a este processo difusivo são:

$$C_{s,i}(r,0) = C_{s,i}^{inicial} \quad (4.41)$$

$$\left. \frac{\partial C_{s,i}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (4.42)$$

$$C_{s,i}(R,t) = C_{s,i}^* \quad (4.43)$$

onde  $C_{s,i}^{inicial}$  é a concentração inicial de monômero no sólido e  $C_{s,i}^*$  é a concentração na superfície da partícula em equilíbrio com o gás, geralmente simplificada empregando a lei de Henry.

Para o caso de temperatura e concentração superficial de equilíbrio constante, estabelecida pela concentração de gás constante devido ao um infinito volume de gás ao redor da partícula, a equação diferencial parcial acima possui solução analítica dada por Crank (1952). Para uma partícula de tamanho de raio  $R$ , o valor médio obtido pela integração espacial é:

$$\frac{C_{s,i}^{inicial} - \bar{C}_{s,i}(t)}{C_{s,i}^{inicial} - C_{s,i}^*} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{D_{m,i} \cdot t}{R^2}\right) \quad (4.44)$$

onde  $\bar{C}_{s,i}(t)$  é a concentração média do monômero  $i$  na esfera.

Esta solução foi utilizada por Colakyan e Eisinger (2003) para obtenção da difusividade efetiva do solvente no polímero a diferentes temperaturas, utilizando um experimento em batelada de leito bem fluidizado de grande diâmetro e pouca altura para garantir a inexistência de gradientes de concentração no gás.

Para um desvolatizador contínuo, a equação acima deve considerar a distribuição de tempos de residência das partículas de maneira a obter o valor médio de concentração das partículas retiradas do equipamento. Segundo Matthews et al (1986b) a distribuição de tempo de residência para partículas em um vaso perfeitamente misturado é:

$$E(t)dt = \left(\frac{e^{-t/\theta}}{\theta}\right)dt \quad (4.45)$$

onde  $E(t)$  é a distribuição do tempo de residência das partículas e  $\theta$  é o tempo de residência do leito fluidizado.

A concentração média de saída do solvente no polímero é então igual a

$$\bar{C}_{sf,i} = \int_0^{\infty} \bar{C}_{s,i} \left(\frac{e^{-t/\theta}}{\theta}\right) dt \quad (4.46)$$

onde  $\bar{C}_{sf,i}$  é a concentração final média do monômero  $i$  dentro da esfera que sai do leito de remoção fluidizado.

Combinando as Equações 4.44 e 4.46 e integrando tem-se a equação que estabelece a relação entre concentrações finais, iniciais e de equilíbrio do hidrocarboneto  $i$  com o polímero em um processo de remoção de voláteis em leito fluidizado controlado pela difusão operando continuamente.

$$\frac{C_{s,i}^{inicial} - \bar{C}_{sf,i}}{C_{s,i}^{inicial} - C_{s,i}^*} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2 \left( 1 + n^2 \pi^2 \frac{D_{m,i} \cdot \theta}{R^2} \right)} \quad (4.47)$$

Utilizando o equacionamento de Cozewith (1994), que estendeu a equação acima para um sistema de tanques em série com igual tempo de residência, tem-se:

$$\frac{C_{s,i}^{inicial} - \bar{C}_{sf,i}}{C_{s,i}^{inicial} - C_{s,i}^*} = 1 - j^j \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2 \left( j + n^2 \pi^2 \frac{D_{m,i} \cdot \theta}{R^2} \right)^j} \quad (4.48)$$

onde  $j$  é o número de tanques ou estágios e  $\theta$  o tempo de residência total.

Qi e Krishnan, (1996) estabeleceram uma forma de cálculo da eficiência de remoção do equipamento de leito fluidizados utilizando um conjunto de variáveis comumente encontradas neste tipo de equacionamento, expresso sob a forma de tempo adimensional como número de Fourier:  $\frac{D_{m,i} \cdot \theta}{R^2}$ .

$$Eficiência = \frac{\left. \frac{D_{m,i} \cdot \theta}{R^2} \right|_{estimado}}{\left. \frac{D_{m,i} \cdot \theta}{R^2} \right|_{medido}} \quad (4.49)$$

O cálculo dos parâmetros é função da metodologia empregada, pois pode-se tornar como entrada somente uma das variáveis como o raio, a difusividade ou o tempo de residência para obter-se a remoção necessária do solvente.

A comparação entre o tempo adimensional medido ou experimental com o estimado pelo modelo fornece o quanto afastado do modelo proposto o equipamento real se encontra.

## **Capítulo 5.**

### **Método Numérico**

A modelagem da remoção de voláteis de polímero apresentada no capítulo anterior é um problema complexo envolvendo o transporte simultâneo de quantidade de movimento, calor e massa, e é tradicionalmente analisado matematicamente como um problema de transporte não estacionário (Anselmo et al., 2001).

Como o maior ponto de interesse é o comportamento desta remoção em estado estacionário o modelo apresentado é integrado no tempo até o estado estacionário.

O modelo matemático não estacionário desenvolvido neste trabalho para a desvolatilização resulta em um sistema de equações diferenciais parciais sobre o equipamento. O modelo é unidimensional para o lado do gás ou vapor contracorrente, mas bidimensional para as partículas de polímero descendentes de maneira que o transporte molecular dentro e para fora das partículas seja considerado conforme mostra a Figura 5.1, já comentada na seção anterior.

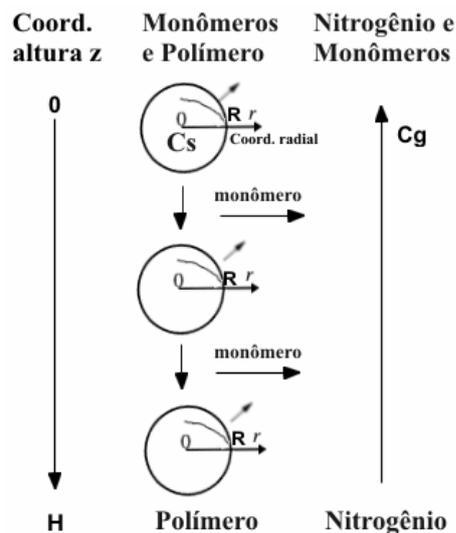


Figura 5.1 – Representação da partícula de polímero descendente com nitrogênio em contracorrente

## 5.1 Sistema de Resolução

O sistema de equações algébrico-diferenciais parciais submetido a condições de contorno e inicial é resolvido numericamente no software gPROMS® utilizando o método numérico das linhas com os algoritmos de discretização de diferenças finitas para as variáveis em função da coordenada axial  $z$ . Para a variável radial, correspondente à difusão não-linear do solvente dentro das partículas, o sistema foi resolvido por colocação ortogonal em elementos finitos.

### 5.1.1 Método das Linhas

O método das linhas (MOL) basicamente converte as equações diferenciais parciais (PDE) ou equações algébrico-diferenciais parciais (PDAE) em um conjunto de equações diferenciais ordinárias (ODE) ou equações algébrico-diferenciais (DAE) em consideração ao tempo, através da discretização do espaço.

Segundo Lann et al. (1998), a principal vantagem é a possibilidade de empregar uma grande coleção de sofisticados métodos de solução de ODE e DAE

como LSODI, (Hindmarsh, 1977), DASSL (Petzold,1982), DASOLV (Jarvis and Pantelides, 1992), RESEDA (Le Lann and Sargousse, 1998), etc.

O método das linhas consiste da discretização das variáveis espaciais (posição axial  $z$  e radial  $r$ ) em uma malha de  $N \times M$  pontos discretos. Cada variável de estado é transformada em  $N \times M$  variáveis correspondendo a seu valor em cada ponto discretizado.

Neste trabalho, as derivadas espaciais axiais são aproximadas utilizando as fórmulas de diferenças finitas. Para as variáveis descendentes, ou referentes ao sólido, foi aplicado o método das diferenças finitas para trás de primeira ordem. Para as variáveis referentes ao gás, ou ascendentes, as variáveis foram discretizadas segundo o mesmo método de diferenças finitas de primeira ordem só que para frente, pois estão no sentido contrário da integração do sistema.

Além do tradicional grande número de equações resultantes, o principal problemas do método é encontrar o número adequado de pontos a ser utilizado. Este número costuma variar com as condições de operação do sistema, conforme será mostrado mais adiante, principalmente devido à malha discretizada ser constante e existir perfis de concentração acentuados na região de entrada de gás ou saída de polímero.

Para a coordenada radial foi escolhido método da colocação ortogonal em elementos finitos (Finlayson, 1980; Villadsen e Michelsen, 1978). No caso, as equações diferenciais parciais referentes à difusão dentro da esfera são reduzidas a equações diferenciais ordinárias pelo método da colocação ortogonal em elementos finitos. A escolha se deve a dois motivos: o primeiro é que o método é conhecido por ser altamente eficiente para problemas difusivos, desde que algumas precauções sejam tomadas na escolha das funções base; o segundo é que o método de discretização por elementos finitos pode ser adequadamente implementado, usando funções base de baixa ordem. Outra vantagem do método é que a natureza das variáveis de estado não muda depois da discretização, o que é conveniente para os balanços de massa e energia.

O método de colocação ortogonal consiste na expansão das variáveis de estado em somas finitas de produtos de funções temporais e espaciais.

$$C_s(r,t) = \sum_{i=1}^M f_i(r) \cdot C_{s_i}(t) \quad (5.1)$$

Para as  $M$  funções base  $f_i(r)$  usualmente são escolhidos polinômios de Jacobi que satisfazem a condição de ortogonalidade (Villadsen e Michelsen, 1978). Sabe-se que a melhor aproximação é obtida quando os pontos de colocação são utilizados como pontos de interpolação e que os melhores pontos de colocação correspondem aos zeros do polinômio ortogonal.

A utilização de elementos finitos para a discretização é vantajosa pela habilidade de dividir o domínio de interesse em subdomínios elementares, chamados elementos. Assim, pode-se resolver problemas com grandes gradientes e lidar com configurações geométricas irregulares.

### 5.1.2 Solução Numérica

O sistema resultante de equações algébrico-diferenciais dinâmicas é resolvido pelo método numérico DASOLV implementado no gPROMS com erro absoluto e relativo de  $10^{-5}$ .

O algoritmo DASOLV de Jarvis e Pantelides (1992), utiliza um passo de tempo variável e a ordem variável com a fórmula de retro-diferenciação (BDF). Este método tem sido eficiente para resolução de uma grande gama de problemas, mas não costuma ser eficiente para problemas oscilatórios ou com descontinuidades freqüentes. O DASOLV utiliza para resolução das equações algébricas não lineares o método NLSOL e para resolução das equações algébricas lineares o método MA48.

NLSOL é um *solver* não linear de uso geral do tipo Newton-Raphson com fatorização da matriz jacobiana e decomposição em bloco. Já o MA48 (Duff e Reid, 1996) emprega diretamente algoritmos de fatorização LU e foi desenvolvido para sistema de equações lineares de dimensão elevada, esparso e assimétrico.

## 5.2 Tempo de Resolução

O sistema de equações formulado é resolvido com a metodologia acima dinamicamente até encontrar o estado estacionário. Para certeza que o estado estacionário foi realmente atingido foi colocado um tempo de integração obtido a partir da análise do comportamento do sistema.

Para as condições operacionais do sistema operando com nitrogênio, a Figura 5.2 mostra que o tempo necessário para atingir o estado estacionário é de 120.000 segundo, ou 33 horas, para os vários casos analisados: vazão de gás de 300 kg/h com malha de 80 e 10 pontos (casos “300-80” e “300-10”) e 10 kg/h com as mesmas malhas (casos “10-80” e “10-10”).

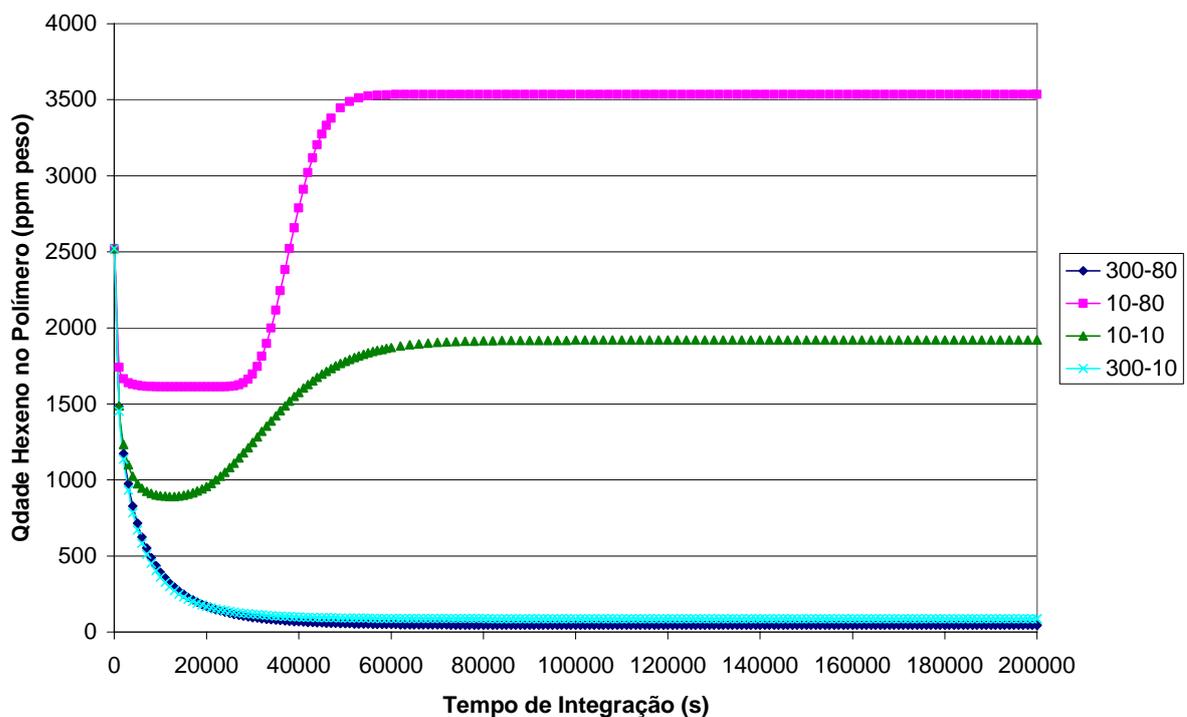


Figura 5.2 – Tempo do modelo com nitrogênio para chegar ao estado estacionário nas condições usuais de operação.

Para garantia que o estado estacionário fosse atingido um tempo de 200.000 segundos, ou 55 horas, foi utilizado.

Colocando as condições operacionais do equipamento no modelo utilizando vapor, o tempo de integração foi muito menor, conforme indica a Figura 5.3. Neste caso o tempo de integração necessário foi de apenas 2.000 segundos, ou 0,5 horas.

Nestas condições, embora o tempo colocado para garantia da obtenção do estado estacionário pudesse ser menor, também foi colocado 55 horas.

O importante nesta análise é que o tempo para obtenção do estado estacionário é função dos parâmetros do modelo, principalmente da vazão de gás e polímero. Logo, quando da mudança das condições operacionais, principalmente no que se refere a vazões reduzidas, é necessário verificar se o estado estacionário foi atingido.

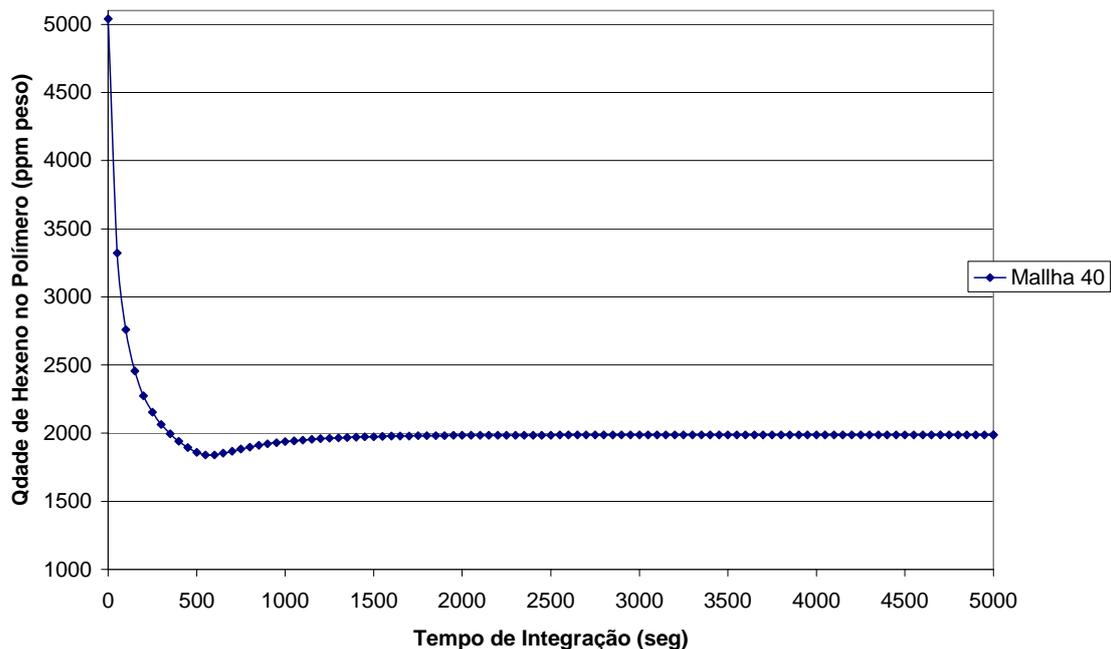


Figura 5.3 – Tempo do modelo com vapor para chegar ao estado estacionário nas condições usuais de operação

Outra alternativa para a obtenção dos estados estacionários é fixar as derivadas temporais em zero e resolver o sistema algébrico resultante. Esta alternativa, apesar de obter os mesmos resultados em menor tempo computacional, mostrou-se mais sensível às estimativas iniciais das variáveis dependentes.

### 5.3 Malha de Discretização

O principal problema com a utilização do método das linhas é a adequada escolha do número de pontos necessários para discretização da malha axial e radial.

### 5.3.1 Malha Axial

Para a escolha do número de pontos suficientes para uma adequada resolução do sistema de equações utilizando diferenças finitas, este sistema foi resolvido com número de pontos diversos, e depois comparados em mais de uma condição operacional.

Colocando condições normais de operação do equipamento, a Figura 5.4 mostra que o perfil de quantidade de hexeno no polímero se modifica com o aumento da resolução da malha axial.

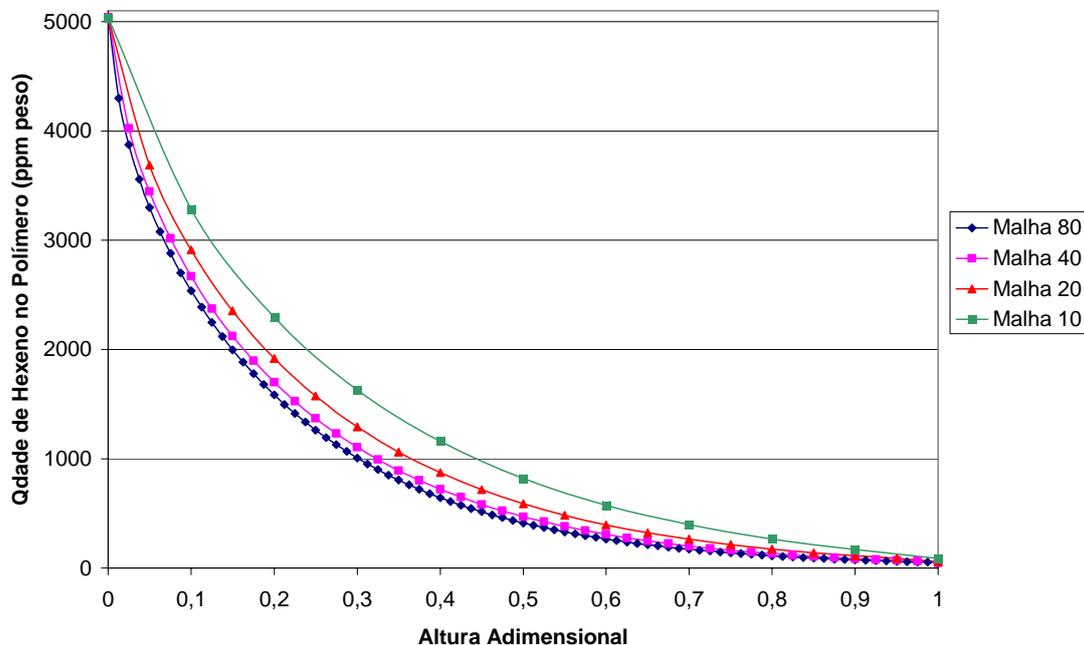


Figura 5.4 – Perfil da quantidade de hexeno no polímero (ppm peso) para quatro tamanhos de malha diferentes para condição normal

A Tabela 5.1 mostra os erros relativos da concentração de hexeno no polímero utilizando a malha de 80 pontos frente às outras em diferentes alturas. Os erros entre as malhas de 40 e 80 pontos são no máximo de 17%, o que comparativamente às outras, apresentam valores muito semelhantes entre si principalmente na saída do equipamento, posição de maior interesse.

**Tabela 5.1** – Erro relativo entre a quantidade de hexeno no polímero (ppm peso) da malha de 80 pontos com as malhas de 40, 20 e 10 pontos.

Altura	Erro Relativo (%)			
	Malha 80	Malha 40	Malha 20	Malha 10
0	-	0%	0%	0%
0,1	-	5%	15%	30%
0,2	-	7%	21%	45%
0,3	-	10%	28%	62%
0,4	-	12%	36%	80%
0,5	-	14%	43%	99%
0,6	-	16%	49%	116%
0,7	-	17%	53%	130%
0,8	-	17%	54%	136%
0,9	-	16%	50%	129%
1	-	8%	33%	99%

Reduzindo a vazão contra-corrente de nitrogênio para valores pequenos, observa-se na Figura 5.5 o aparecimento de uma descontinuidade na região de saída do polímero do equipamento, em função da condição de contorno, cujo perfil e valor final da quantidade de hexeno no polímero é fortemente influenciada pelo número de pontos da malha.

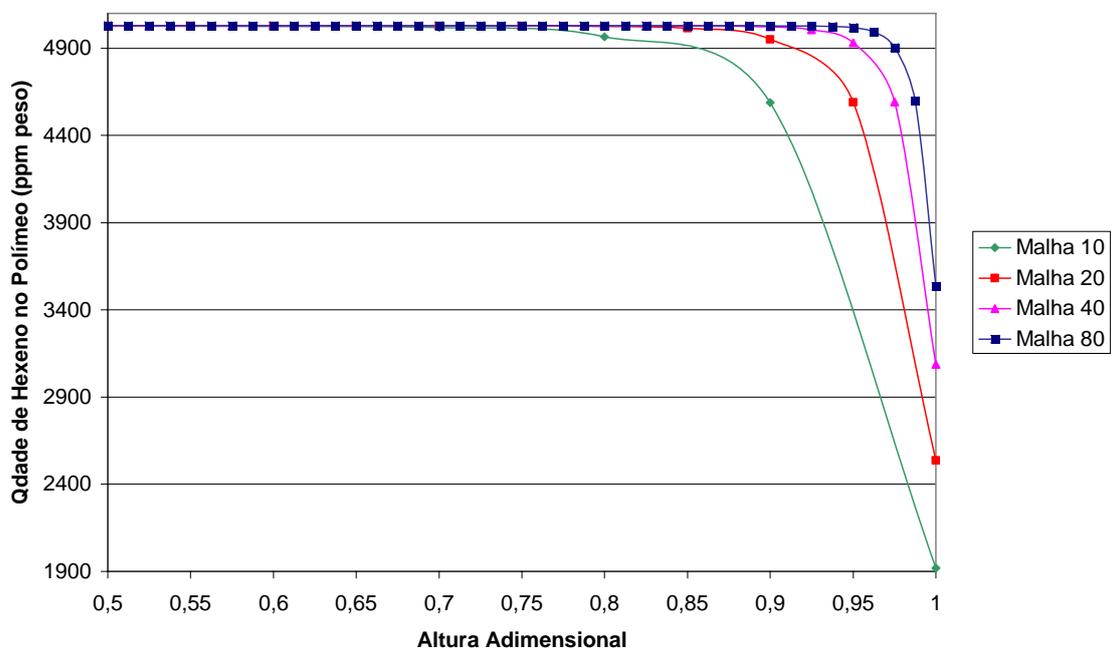


Figura 5.5 – Perfil da quantidade de hexeno no polímero (ppm peso) para quatro tamanhos de malha diferentes para condição extrema.

Desta forma a variação da condição de operação pode acarretar a necessidade de utilização de uma malha de maior resolução. Esta grande diferença de resultados indica a necessidade de se utilizar uma malha não uniforme ao longo do equipamento concentrada principalmente na entrada de gás ou saída de polímero, que é a região que apresenta o maior gradiente de concentração provocada pela condição de contorno de gás puro imposta. Uma malha de 40 pontos foi utilizada nos cálculos apresentados.

### 5.3.2 Malha Radial

O sistema de equações para a esfera utiliza a método da colocação ortogonal em elementos finitos para discretização. Isto exige um número bem menor de pontos, mas também se deve colocar a ordem adequada do polinômio.

Na Figura 5.6 encontra-se o perfil da concentração de hexeno ao longo do raio do polímero para várias ordens de polinômio e número de pontos. Observa-se que os conjuntos de baixa ordem (2 2), lê-se de segunda ordem e dois pontos, e (2 5) apresentaram valores diferentes dos demais. Polinômios a partir de terceira ordem mostraram-se adequados para a solução do problema com número de pontos maior ou igual a 3.

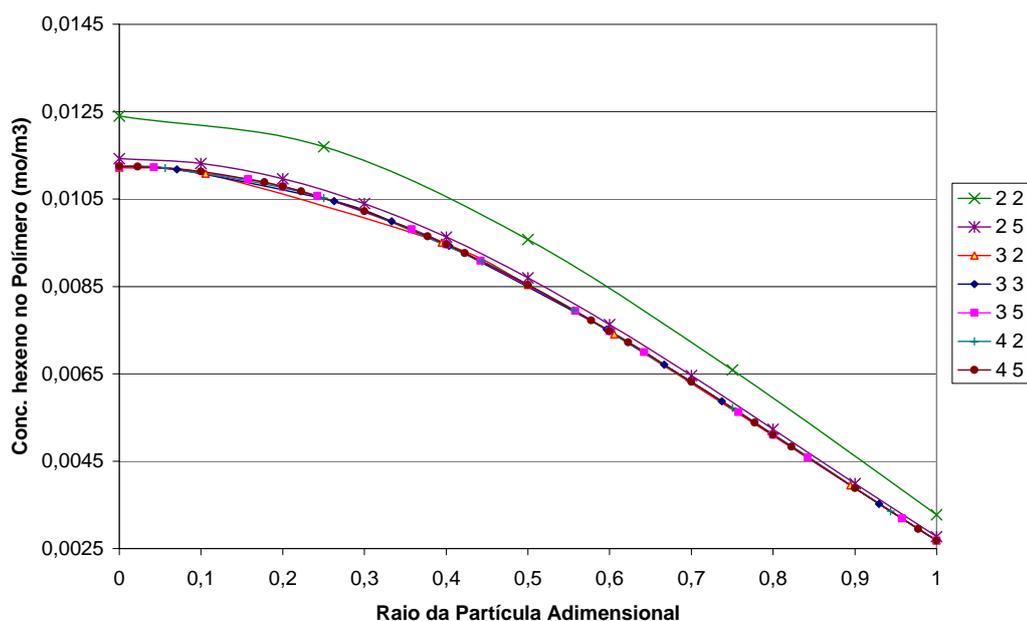


Figura 5.6 – Perfil da concentração de hexeno ao longo do raio do polímero para várias ordens de polinômio e número de pontos.

No presente trabalho foi utilizado um polinômio de terceira ordem com cinco pontos, ou seja (3 5).

## 5.4 Estimação de Parâmetros

Estimação de parâmetros de um modelo significa encontrar o conjunto de parâmetros que faz com que o modelo reproduza os dados experimentais da melhor maneira possível. O procedimento padrão inclui a seleção dos parâmetros candidatos à estimação, a análise de sensibilidade, a eliminação de parâmetros, a estimação dos parâmetros restantes e a análise estatística dos valores estimados.

A estimação de parâmetros propriamente dita é um problema de otimização, onde se quer minimizar a diferença entre o valor predito pelo modelo e o valor real da planta. Existem diferentes técnicas para a estimação de parâmetros. As mais comuns são a técnica de mínimos quadrados, que procura minimizar os quadrados dos desvios do modelo em relação aos dados reais, e a técnica da máxima verossimilhança, baseada na função densidade de probabilidade.

### 5.4.1 Estimação por mínimos quadrados

Mínimos quadrados ou variância constante é um procedimento pelo qual obtém-se uma estimativa para os parâmetros pela minimização da soma dos quadrados dos desvios entre os valores observados experimentalmente e os preditos pelo modelo:

$$\min \bar{e} = \sum_i \left( \hat{C}_{sf,i} - \bar{C}_{sf,i}(z=1) \right)^2 \quad (5.2)$$

onde  $\bar{C}_{sf,i}(z=1)$  é fração mássica média de um determinado solvente no polímero calculada na saída do equipamento e  $\hat{C}_{sf,i}$  é fração mássica média de um determinado solvente no polímero medida pela técnica de Headspace (Seção 3.3.3).

Este método de estimação pode ser visto como a resolução de um sistema sobre-determinado de equações em relação ao número de parâmetros.

O problema de estimação não-linear aparece como um problema de otimização no espaço dos parâmetros no qual as variáveis independentes e dependentes são entradas fornecidas e os parâmetros são as novas variáveis.

Nos softwares é utilizado a formulação da máxima verossimilhança, mas como se utiliza a variância constante para os pontos experimentais, a minimização por máxima verossimilhança recai nos mínimos quadrados e, para modelos lineares, tem solução analítica idêntica.

No gPROMS é utilizado o algoritmo MXLKHD que é baseado no método da máxima verossimilhança. Para resolução do problema de otimização este utiliza o código HQP (Fanke, 1998), baseado no método de programação quadrática seqüencial (SQP).

## **Capítulo 6.**

### **Análise dos Resultados**

Na busca pela construção de uma metodologia para dimensionamento e análise de equipamentos de desvolatilização, inicia-se a apresentação e discussão dos resultados da análise da morfologia das partículas e propriedades de quatro amostras de polietileno. Após, utilizando a modelagem construída nos capítulos anteriores, realiza-se uma análise de sensibilidade das principais variáveis do desvolatilizador com nitrogênio e com vapor. Na seqüência, utilizando dados de equipamentos industriais, realiza-se uma estimacão do raio de difusão e do fator de resistência convectiva para ajustar o modelo aos dados de operacão do equipamento. Por fim, é realizada uma comparacão das eficiências de remocão entre leitos descendentes com nitrogênio e vapor e leito fluidizado com nitrogênio.

#### **6.1 Morfologia da partícula**

Como o processo de dessorçãõ é influenciado pela morfologia das partículas, quatro amostras diferentes de polietileno, desvolatilizadas nos equipamentos industriais das tecnologias Unipol e Spherilene, foram caracterizadas quanto às propriedades porosidade, densidade bulk, granulometria, microscopia e temperatura de amolecimento.

As amostras apresentadas na Tabela 6.1 são de tipos de polietilenos distintos produzidos com catalisadores distintos nas plantas de tecnologia Unipol e Spherilene da Braskem em Camaçari, BA e Triunfo, RS, respectivamente.

**Tabela 6.1 – Origem e caracterização das amostras de polietileno estudadas.**

Amostra		1	2	3	4
Tipo de polietileno		LLDPE	VLDPE	HDPE	LLDPE
Índice de Fluidez	g/10'	3,4	3,4	0,35	1,0
Densidade Polímero	kg/m <sup>3</sup>	917	910	935	918
Densidade Bulk	kg/m <sup>3</sup>	360	400	490	420
Diâmetro Médio	mm	0,625	0,717	0,887	1,349
Geometria partícula		achatada	achatada	esférica	esférica

Os resultados médios das medidas de granulometria, índice de fluidez, densidade do polímero e densidade bulk das esferas foram obtidos junto aos laboratórios de controle de qualidade da Braskem. Embora o termo correto seja massa específica, será mantido o termo densidade quando junto dos termos polímero e bulk, pois são desta maneira conhecidos e tratados no meio industrial.

A análise de índice de fluidez utiliza um plastômero para obter a massa de polímero deslocada em 10 minutos utilizando pesos e orifícios padrões da ASTM D-1238. A densidade do polímero é obtida através de uma coluna com um gradiente de densidade obtida pela mistura de isopropanol e água, segundo referência da ASTM D-1505. Seu valor representa a massa específica do material polimérico somente sem contar sua porosidade.

A densidade bulk é uma expressão da capacidade de empacotamento do polímero que, por sua vez, é função da regularidade esférica do polímero, os resultados mostrados foram obtidos utilizando o método da Basell MA-17123 que consiste em calcular o peso de um frasco de 100 ml, de peso vazio conhecido, cheio de polímero. Quanto mais esférico e uniforme a partícula de polímero, maior será a densidade bulk. Dos dados, a amostra 1 é que apresenta a menor densidade bulk, seguido das amostras 2 e 4. A amostra 3 é que apresenta a maior uniformidade. Observa-se, também, que as amostras de maior densidade bulk são as esféricas, e

que a diferença entre as densidades bulks está também associada ao diâmetro da partícula.

Quanto à distribuição média de tamanho das partículas, as amostras 3 e 4, além de apresentarem o formato esférico, também apresentaram um tamanho médio maior e um espalhamento mais estreito do que as partículas 1 e 2 de formato mais achatado, conforme mostra a Figura 6.1 onde tem-se a distribuição granulométrica, obtidas por peneiras da série Taylor segundo ASTM E-II-87.

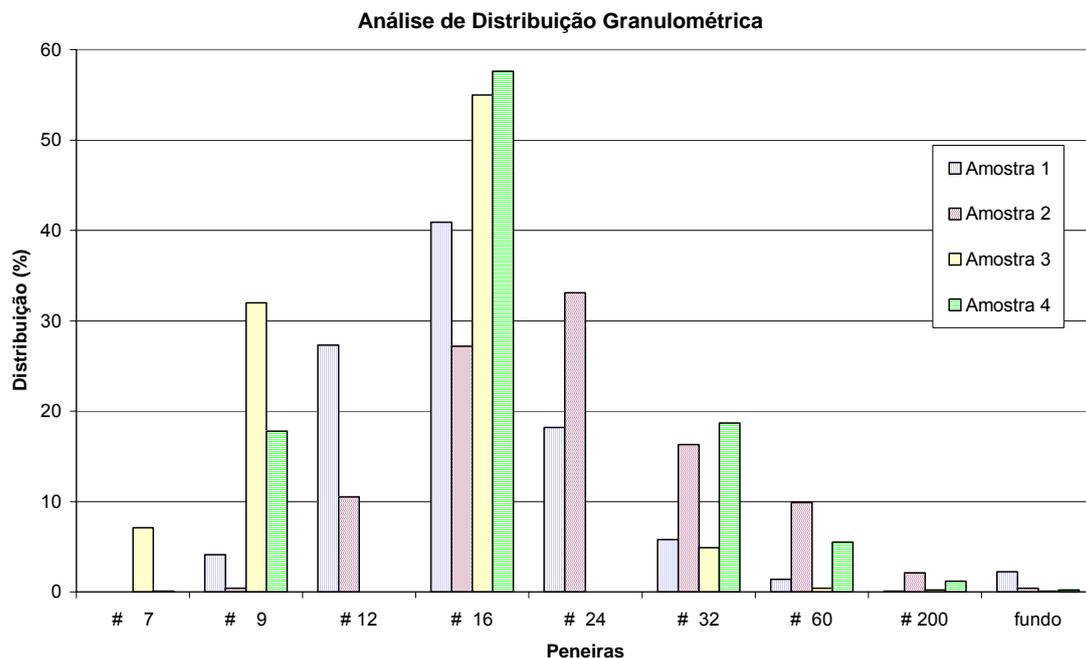


Figura 6.1 – Distribuição de granulometria das amostras

As análises de porosimetria por intrusão de mercúrio foram realizadas em duplicata em função da grande variedade de tamanho das partículas e, por conseguinte, possibilidade de variação nos resultados. A Figura 6.2 mostra as curvas de intrusão incremental com o diâmetro dos poros para as amostras 3 e 4.

As amostras foram analisadas utilizando o AutoPore IV 9500 que é um porosímetro de mercúrio da marca Micromeritics.

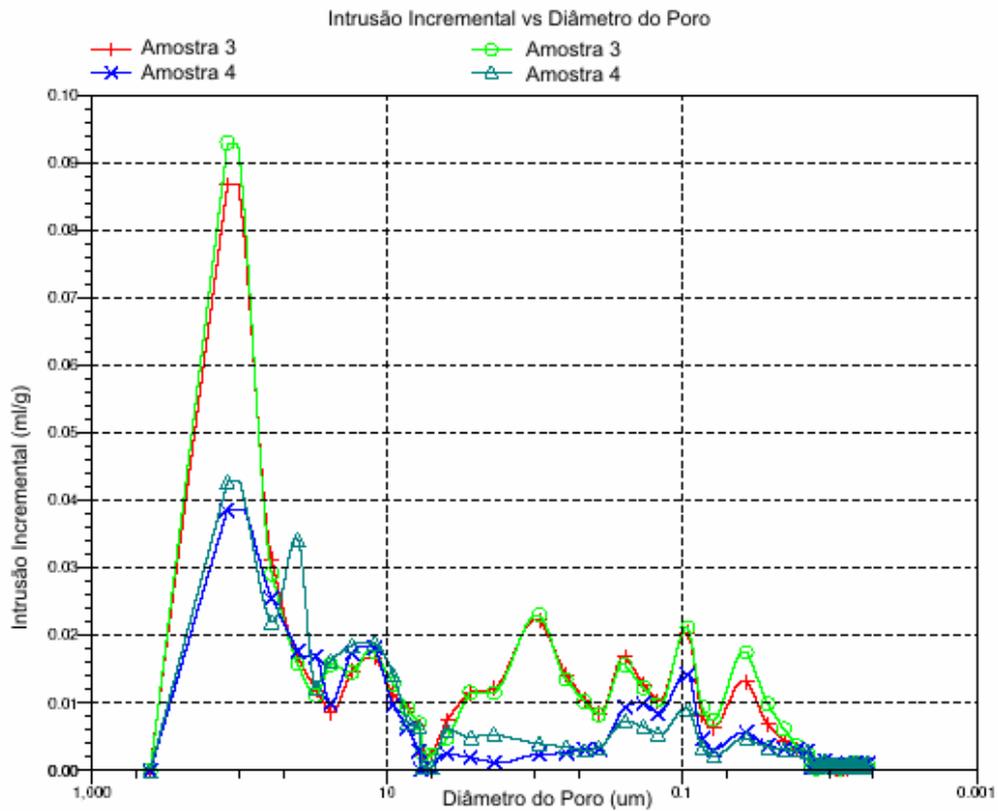


Figura 6.2 – Intrusão incremental versus diâmetro dos poros das amostras 3 e 4.

Observa-se nesta figura que no diâmetro de 9  $\mu\text{m}$  ocorre a separação do gráfico em duas regiões. Este valor deve ser o ponto de separação entre os poros grande ou porosidade externa, referente à densidade bulk do polímero, e a interna ou poros pequenos referente à constituição do catalisador e é característico de todas as amostras analisadas.

A Tabela 6.2 mostra o volume total de intrusão e os volumes de intrusão externos (poros grandes) e interno (poros pequenos) para as quatro amostras: observa-se, que o volume de intrusão interno apresenta uma variação menor que o volume de intrusão externo, mas ainda assim significativa, principalmente na amostra 4.

**Tabela 6.2** – Resultado da análise de porosimetria para as amostras de polietileno.

Amostras		1	2	3	4
Volume Intrusão	ml/g	1,01	0,497	0,5	0,27
pequenos/interno vol. <9 $\mu\text{m}$	ml/g	0,242	0,174	0,28	0,10
grandes/externo vol. >9 $\mu\text{m}$	ml/g	0,768	0,323	0,22	0,17
Porosidade		48%	31%	32%	19%
Volume intrusão interno sobre o total		24%	35%	56%	37%

A Figura 6.3 mostra a intrusão acumulativa em função do diâmetro dos poros e observa-se que a grande diferença entre as porosidades das amostras 3 e 4 está na parte interna referente aos poros pequenos, na distância entre 9 e 0.01  $\mu\text{m}$ .

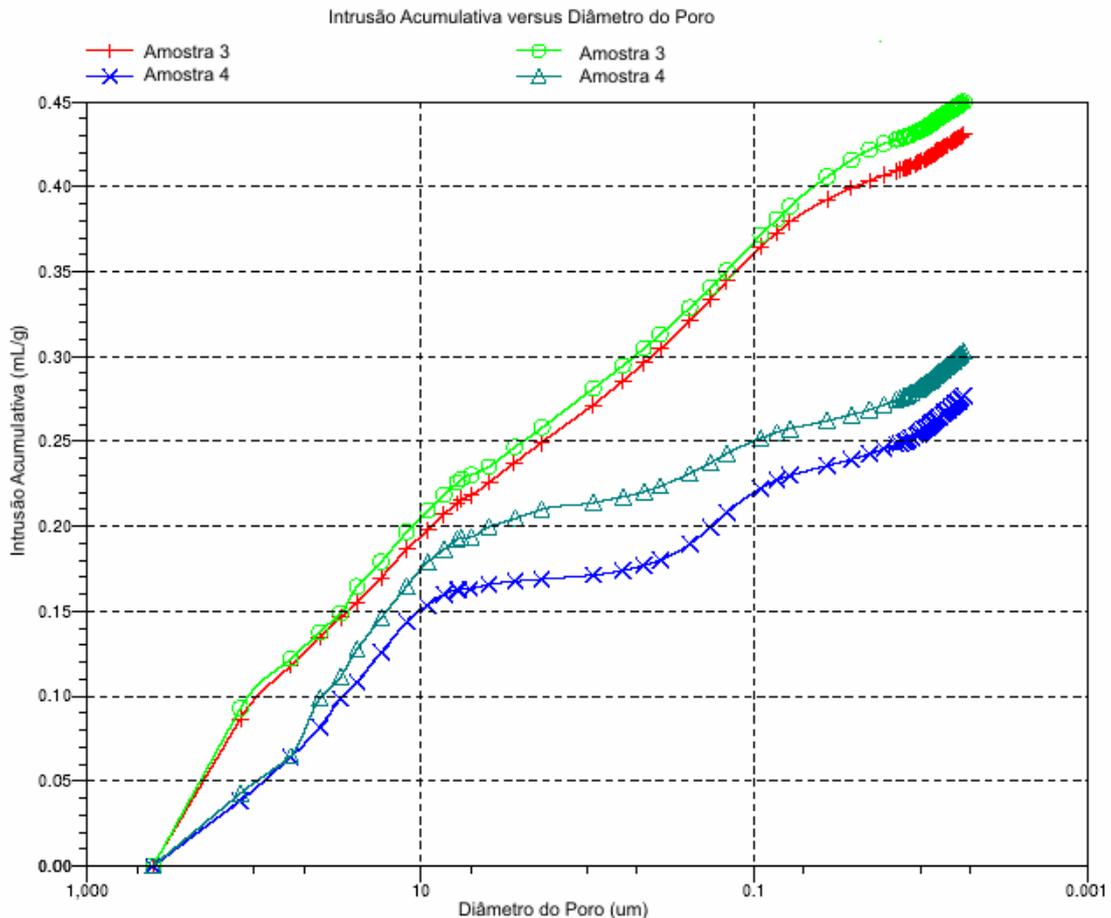


Figura 6.3 – Intrusão acumulativa versus diâmetro dos poros das amostras 3 e 4

Ao comparar as amostras 3 e 4, ainda que a amostra 3 apresente uma porosidade maior, a porosidade externa é parecida. Esta diferença de porosidade está associada aos poros de pequeníssimo diâmetro que podem não contribuir significativamente para a mais rápida difusão dos hidrocarbonetos mais pesados. Assim sendo, embora mais porosa a amostra 3 não necessariamente apresentará uma velocidade de dessorção maior do que a amostra 4.

A amostra 1, por outro lado, apresenta uma grande porosidade externa (Tabela 6.2), fato que deverá acelerar a retirada de solventes do polímero, por resultar em caminhos de difusão menores que as demais esferas.

Quanto à porosidade, o grupo de amostras estudado pode ser dividido em três grupos, de grande porosidade, amostra 1, de média porosidade, amostras 2 e 3 e de baixa porosidade, amostra 4.

Interpretando este conjunto de dados, apenas observando a esfera, espera-se que a amostra de menor porosidade externa e maior diâmetro, amostra 4, seja a que apresenta o maior caminho médio de difusão. A esfera de maior porosidade também é a que possui o menor diâmetro médio; logo, deve ser a que apresenta o menor caminho de difusão e, portanto, a que remove mais facilmente os voláteis.

Quando formando um leito, outras variáveis também podem influenciar a taxa de transferência de massa destas partículas: o grau de empacotamento; a velocidade do gás em contra-corrente e, o mais importante, a temperatura de amolecimento do polímero. Caso a temperatura de amolecimento do polímero seja muito baixa, as esferas podem começar a aderir uma nas outras. A Figura 6.4 apresenta a curva de absorção de calor das amostras 1 e 2, utilizando a técnica de medida de calorimetria diferencial (DSC) obtida pelo equipamento DSC2910 da TA Instruments, referência ASTM D-3418. A análise desta figura mostra que a amostra 2 apresenta uma temperatura de amolecimento mais baixa, o que pode causar a aglomeração das partículas e, assim, uma redução da eficiência da transferência de massa nas partículas. Utilizando a densidade do polímero como comparação, a amostra 4 deve apresentar um comportamento térmico similar a amostra 1, e a amostra 3 deve apresentar uma temperatura maior de fusão, representada pela curva mais a direita.

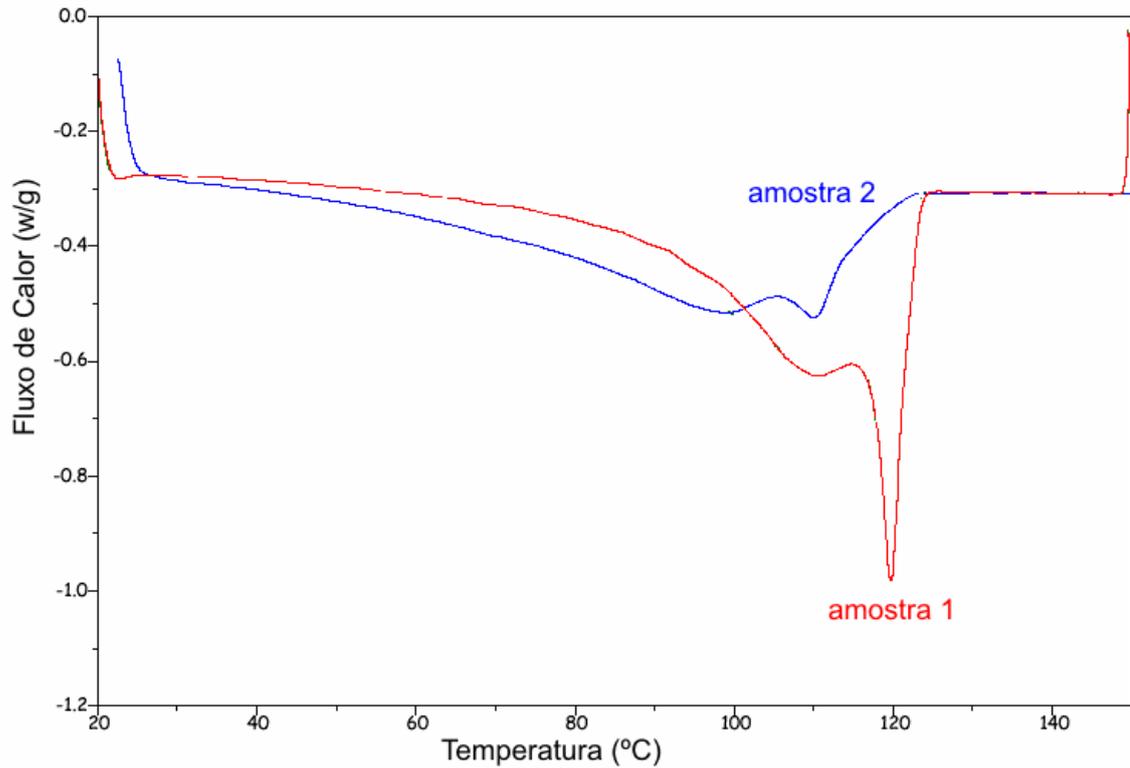


Figura 6.4 – Análise de Calorimetria (DSC) das amostras 1 e 2.

Para separação dos efeitos da morfologia interna das partículas das ineficiências causadas pela aglomeração das esferas ou má distribuição de gás dentro do equipamento de desvolatilização, e para confirmar que a amostra 4 apresenta o maior caminho de difusão na partícula, analisou-se, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a geometria interna das amostras 3 e 4 conforme mostrado na Figura 6.5. O MEV é modelo Philips XL 20 cujas amostras foram metalizadas com carbono e paládio.

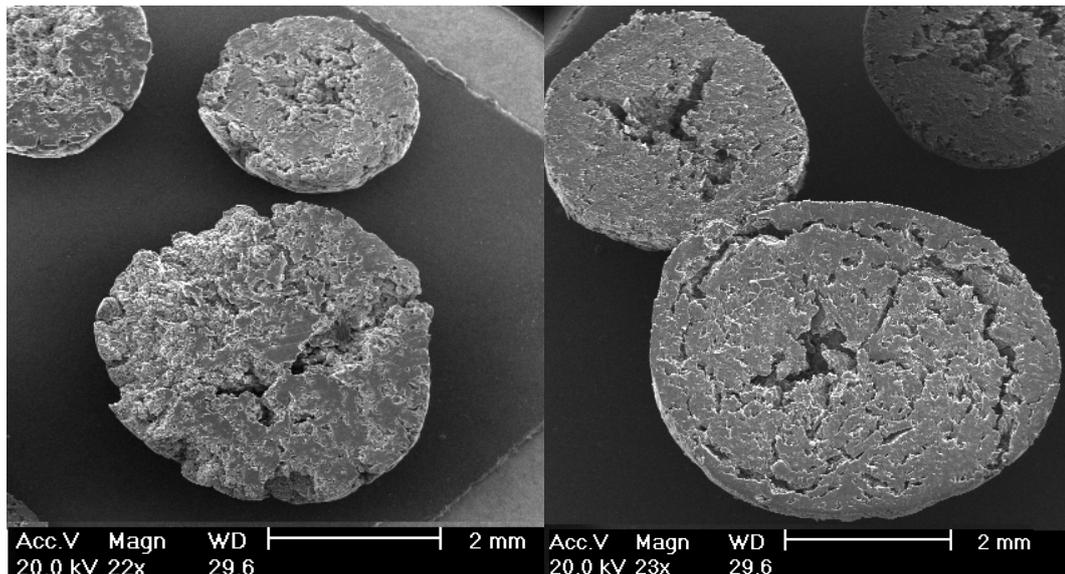


Figura 6.5 – Microscopia MEV 22x das amostras 3 e 4 cortadas

A análise da estrutura geométrica interna das partículas mostra conjuntos de polímero entre espaços formando canais e barreiras geométricas que o solvente ou o gás devem percorrer dentro da partícula. Logo, estes resultados confirmam a proposta de Martin e McKenna (2002) indicando que o caminho de difusão deve ser da ordem do tamanho da esfera e invalida a proposta de Kittilsen (2001) que a partícula poderia ser aproximada por várias partículas menores.

## 6.2 Análise de Sensibilidade e Comportamento

Utilizando o equacionamento e resolução numérica proposta nos capítulos anteriores, é realizada uma análise de sensibilidade da capacidade de remoção de voláteis frente às principais variáveis de entrada e de parâmetros do equipamento desvolatilizador operando com nitrogênio e com vapor. A análise de sensibilidade é importante para o bom conhecimento das variáveis que influenciam os resultados e percepção das limitações e características da modelagem proposta.

Para este estudo variaram-se as condições de operação e parâmetros mais significativos dos equipamentos industriais de maneira a observar a influência destas variáveis sobre a eficiência de remoção de voláteis.

As condições e parâmetros chaves utilizados para as modelagens de desvolatilização de polietileno são apresentadas na Tabela 6.3 e são representativos dos equipamentos industriais de desvolatilização com nitrogênio e vapor em operação. As difusividades na etapa de sensibilidade foram mantidos constantes nos valores indicados na Tabela 6.3, exceto quando indicado.

A análise de sensibilidade foi realizada somente sobre a quantidade de hexeno no polímero; espera-se que a análise de sensibilidade para o eteno apresente os mesmos resultados. O eteno não foi considerado, pois para as condições analisadas a concentração final era quase insignificante.

**Tabela 6.3** – Condições operacionais e parâmetros para estudo de sensibilidade do modelo do desvolatilizador.

Cond. Inicial/Parâmetro	Unidade	N2	Vapor
Relação Comprimento/Diâmetro	L/D	2,55	5,00
Razão Vaz. Gás/ Polímero		0,025	0,075
Raio partícula	mm	1	0,6
Difusividade	m <sup>2</sup> /s	8x10 <sup>-12</sup>	5x10 <sup>-11</sup>
Temp. Entrada gás	°C	27	107
Temp. Entrada Polímero	°C	60	90
Fração vazios do leito		0,4	0,4
Qdade de Hexeno na alimentação	ppm	5040	5040
Coef. Trans. Massa	m/s	0,02	0,3
Coef. Trans. Calor	kJ/m <sup>2</sup> Ks	0,08	0,5

A análise de sensibilidade desse sistema consiste na análise da seguinte matriz  $w_{ij}$ :

$$w_{ij} = \frac{\partial y_i}{\partial p_j} \quad (6.1)$$

que é chamada de matriz de sensibilidade paramétrica, e descreve como as variáveis medidas  $y_i$  variam com variações nos parâmetros  $p_j$ , isto é, avaliação dos efeitos dos parâmetros sobre as saídas do sistema. Para se poder interpretar os resultados de forma relativa, é mais apropriado reescrever a matriz de sensibilidade na forma normalizada:

$$\bar{w}_{ij} = \frac{p_j}{y_i} \frac{\partial y_i}{\partial p_j} \quad (6.2)$$

Uma maneira de se aproximar o cálculo das matrizes de sensibilidade é via perturbação nos parâmetros e avaliando as saídas em função destas perturbações. Assim, a matriz de sensibilidade paramétrica normalizada da Equação 6.2 pode ser obtida por:

$$\bar{w}_{ij} \approx \frac{p_j \Delta y_i}{y_i \Delta p_j} \quad (6.3)$$

Utilizando esta aproximação, foram calculados os valores de sensibilidade paramétrica para a quantidade final de solvente hexeno no polietileno para perturbações de 0.01% no parâmetro considerado.

Primeiramente, realizou-se a análise de sensibilidade para o nitrogênio variando a difusividade, o raio da partícula, a quantidade de hexeno na alimentação, a vazão de nitrogênio e a vazão de polímero apresentadas na Tabela 6.4.

**Tabela 6.4** – Resultados da análise de sensibilidade da quantidade de hexeno no polímero para a desvolatilização com nitrogênio

Altura Adimensional	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	$\bar{w}_{ij}$
<b>Varição da difusividade (<math>m^2/s</math>)x10<sup>11</sup></b>												
8	5040	1298	404	140	61	38	31	29	28	28	12	-0,46
4	5040	2015	975	484	248	133	78	51	39	32	17	-0,77
0,8	5040	3428	2711	2190	1778	1441	1162	929	734	570	426	-1,64
0,4	5040	3781	3216	2792	2442	2141	1877	1641	1430	1239	1061	-1,00
0,2	5040	4063	3614	3281	3002	2758	2539	2339	2156	1985	1823	-0,60
<b>Varição do raio da partícula (m)</b>												
0,3	5040	1202	347	115	52	34	30	28	28	28	11	0,95
0,5	5040	2255	1221	675	379	217	129	81	55	40	21	2,72
0,8	5040	3129	2296	1720	1293	968	720	529	383	270	176	4,53
1	5040	3428	2711	2190	1778	1441	1162	929	734	570	425	3,38
1,2	5040	3627	2994	2524	2142	1819	1541	1299	1087	900	730	2,57
1,5	5040	3833	3290	2882	2544	2252	1994	1763	1555	1365	1187	1,83
<b>Varição da quantidade inicial de hexeno no polímero (mol/kgPE)</b>												
0,01	840	581	464	380	313	258	213	175	143	116	87	0,78
0,06	5040	3428	2711	2190	1778	1441	1162	929	734	570	425	0,95
0,12	10080	6823	5385	4342	3519	2848	2291	1826	1436	1109	827	0,97
0,18	15120	10194	8036	6474	5244	4240	3409	2714	2132	1643	1226	0,97
<b>Varição da vazão de nitrogênio (razão de vazão Nitrogênio/Polímero)</b>												
0,033	5040	3249	2506	1985	1585	1268	1011	802	631	491	370	-0,41
0,025	5040	3428	2711	2190	1778	1441	1162	929	734	570	425	-0,57
0,017	5040	3790	3151	2650	2227	1860	1537	1252	999	774	568	-0,88
0,013	5040	4133	3603	3152	2743	2364	2008	1673	1354	1052	759	-1,13
0,010	5040	4376	3945	3553	3176	2806	2437	2069	1699	1327	945	-1,27
0,008	5040	4664	4380	4093	3789	3462	3106	2715	2284	1805	1264	-1,32
0,004	5040	5029	5023	5011	4988	4944	4860	4702	4396	3796	2568	-0,62
0,002	5040	5030	5030	5030	5030	5030	5030	5029	5019	4898	3443	-0,15
0,001	5040	5028	5028	5028	5028	5028	5028	5028	5028	5014	3690	-0,06
<b>Varição com a vazão de polímero (razão de vazão Nitrogênio/Polímero)</b>												
0,075	5040	1851	943	500	273	155	94	62	45	36	22	-1,42
0,0375	5040	2864	2017	1462	1068	782	571	415	300	215	144	-3,05
0,025	5040	3428	2711	2190	1778	1441	1162	929	734	570	425	-2,26
0,01875	5040	3788	3180	2711	2318	1977	1676	1408	1168	952	753	-1,73
0,015	5040	4036	3516	3097	2730	2400	2096	1814	1551	1304	1068	-1,41

Da análise desta tabela observa-se que o parâmetro que mais influencia a remoção de hexeno é o raio da partícula, seguido da difusividade e da relação entre a vazão de nitrogênio e a vazão de polímero. Conforme mudam os valores dos parâmetros também ocorre uma mudança significativa da sensibilidade. Este fato pode ser explicado da seguinte forma: para condições favoráveis à remoção do hexeno, o equipamento fica superdimensionado e consegue retirar muito bem o hexeno, chegando assim a um patamar de pouca sensibilidade. Quando as

condições começam a exigir uma maior remoção, o equipamento chega em uma região que começa a elevar significativamente (grande sensibilidade) a quantidade final do solvente até que esta concentração começa a ficar mais próxima da concentração de alimentação e, assim, a sensibilidade se reduz novamente.

A variação da vazão de gás em contra-corrente expressa pela relação entre vazão de nitrogênio sobre vazão de polímero é apresentada na Figura 6.6. Pode-se observar a grande influência da vazão de nitrogênio na eficiência de remoção de hexeno do polímero. Para a situação de vazões elevadas de gás ou razão nitrogênio/polímero altas, há uma eficiente remoção do hexeno do polímero. Esta eficiência vai diminuindo à medida que a vazão é reduzida até encontrar um ponto em que a mesma se altera acentuadamente. É importante notar, entretanto, que as vazões de nitrogênio possíveis são restritas a uma faixa; vazões elevadas podem acarretar problemas de fluidização, enquanto que baixas vazões levam a problemas de distribuição não homogênea de gás.

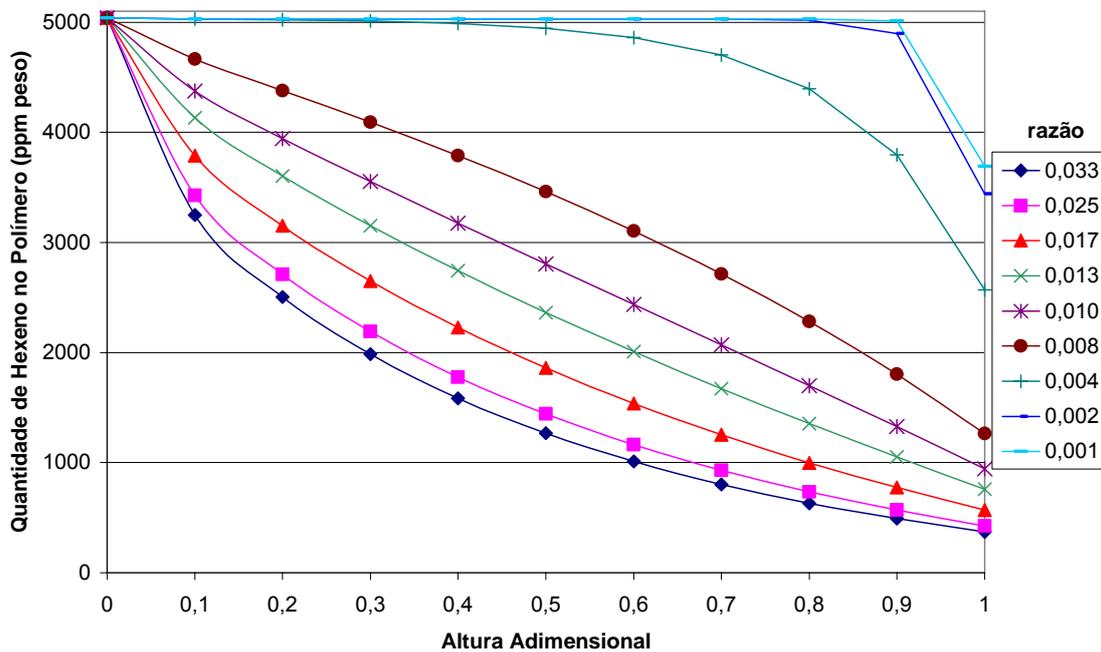


Figura 6.6 – Perfil de variação da quantidade de hexeno em ppm com a altura do desvolatilizador para diversos valores de vazão de nitrogênio sobre vazão de polímero.

A quantidade final de hexeno no polímero, bem como o seu comportamento com a variação da vazão de nitrogênio, pode ser vista na Figura 6.7. Observa-se que

para vazões mais elevadas, não há uma melhoria da capacidade de remoção. Por outro lado, à medida que a vazão é reduzida ocorre um súbito aumento da quantidade final de hexeno que, então, tende à concentração de entrada. Para reduzir custos com vazão de nitrogênio ou recuperação necessária, a melhor escolha é utilizar um ponto logo à direita da inflexão inferior.

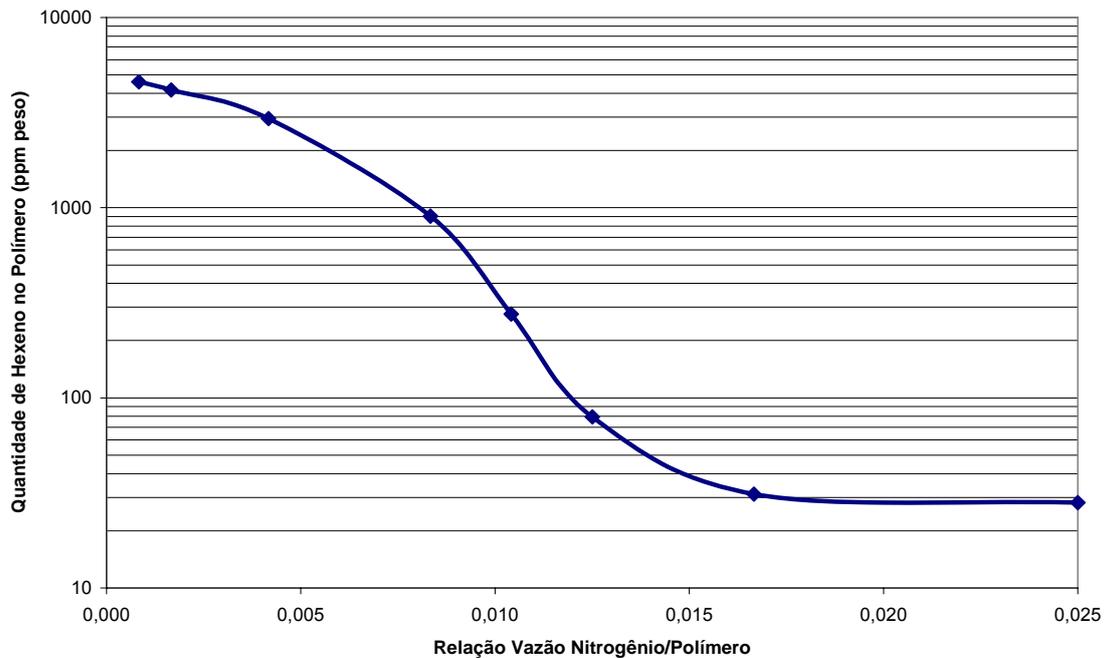


Figura 6.7 – Quantidade final de hexeno no polímero em ppm para diversos valores de razão de vazão de nitrogênio sobre polímero.

A Figura 6.8 mostra esta mesma relação de razão entre a vazão de nitrogênio e a vazão de polímero, mas, agora, alterando a vazão de polímero. Observa-se que o comportamento é de igual intensidade na região inferior. Para mapeamento da região, a vazão total de polímero deveria ser muito maior que as usualmente empregadas.



A Tabela 6.5 mostra resultados do parâmetro de convecção e da difusividade axial. A análise desta tabela indica que a difusividade axial pode ser interpretada como provocadora de uma certa re-mistura de polímero no leito, o que reduz a eficiência de remoção do hexeno do polímero. Desta forma, é importante o bom projeto do equipamento de desvolatilização para que o escoamento do sólido seja sob a forma de “plug-flow” ou empistonado. Caso o equipamento apresente desvios deste comportamento como a ocorrência do *funnel-flow* haverá uma degradação significativa da capacidade de remoção do mesmo.

Ainda com relação a Tabela 6.5, nota-se que se tem uma informação muito importante acerca da influência do coeficiente convectivo de massa. Segundo os resultados apresentados, não há influência significativa deste parâmetro sobre a qualidade de remoção. Assim, confirma-se a hipótese que o processo é governado pela transferência difusiva do hidrocarboneto dentro do polímero. Esta falta de sensibilidade, entretanto, não pode ser vista como inexistência de problemas relacionados à distribuição do gás ou renovação da atmosfera junto à partícula que podem afetar significativamente o valor de quantidade de hexeno final.

A Tabela 6.6 apresenta a análise de sensibilidade do equacionamento de um equipamento industrial de desvolatilização operando com vapor. Observa-se que os parâmetros que mais influenciam a remoção de hexeno são o raio da partícula, a difusividade e a relação entre a vazão vapor e vazão de polímero. Outra informação trazida da análise é que incertezas na estimativa da quantidade de hexeno na alimentação não influenciam significativamente o resultado final da desvolatilização, ainda que, prejudique a operação.

**Tabela 6.6** – Resultados da análise de sensibilidade da quantidade de hexeno no polímero para a desvolatilização com vapor.

Altura Adimensional	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	$\bar{w}_{ij}$
Variação da difusividade ( $m^2/s$ )x10 <sup>11</sup>												
10	5040	2481	1607	1082	737	504	345	236	160	109	72	-3,45
5	5040	3108	2377	1885	1518	1231	1002	817	665	541	438	-1,87
3	5040	3479	2864	2433	2097	1822	1591	1393	1222	1073	941	-1,18
2	5040	3729	3196	2820	2519	2268	2053	1863	1696	1546	1410	-0,84
1	5040	4092	3667	3374	3139	2938	2762	2603	2460	2328	2207	-0,49
0,6	5040	4322	3954	3706	3511	3345	3199	3067	2946	2834	2730	-0,35
0,4	5040	4482	4157	3935	3763	3619	3493	3380	3277	3181	3091	-0,27
Variação do raio da partícula (mm)												
0,3	5040	1719	814	398	196	98	49	25	13	8	4	8,12
0,45	5040	2595	1741	1215	859	611	434	308	218	153	107	6,27
0,6	5040	3108	2377	1885	1518	1231	1002	817	665	541	438	3,75
0,8	5040	3523	2922	2500	2169	1897	1667	1470	1298	1147	1014	2,23
1	5040	3791	3279	2916	2625	2381	2170	1984	1819	1670	1535	1,54
Variação da quantidade inicial de hexeno no polímero (mol/kgPE)												
0,01	840	519	397	316	254	207	169	138	113	92	74	0,98
0,03	2520	1555	1189	943	760	617	502	409	334	271	220	0,99
0,06	5040	3108	2377	1885	1518	1231	1002	817	665	541	438	1,00
0,09	7560	4661	3564	2826	2276	1846	1503	1224	996	810	656	1,00
0,12	10080	6214	4752	3767	3033	2461	2003	1631	1328	1079	873	1,00
0,18	15120	9318	7125	5649	4549	3690	3002	2445	1990	1617	1309	1,00
Variação da vazão de vapor (razão de vazão Vapor/Polímero)												
0,075	5040	3108	2377	1885	1518	1231	1002	817	665	541	438	-0,10
0,05	5040	3230	2484	1978	1598	1300	1061	865	705	572	462	-0,17
0,0375	5040	3407	2629	2099	1701	1388	1134	926	754	611	492	-0,28
0,035	5040	3475	2681	2142	1737	1418	1159	947	771	625	502	-0,33
0,0325	5040	3933	3011	2401	1949	1593	1305	1068	869	703	563	-0,71
0,03	5040	3705	2851	2277	1849	1511	1237	1012	824	667	534	-0,50
Variação da vazão de polímero (razão de vazão Vapor/Polímero)												
0,15	5040	2362	1508	1003	677	458	311	211	143	97	65	-3,68
0,075	5040	3108	2377	1885	1518	1231	1002	817	665	541	438	-1,97
0,0375	5040	3811	3220	2792	2451	2167	1925	1714	1528	1362	1214	-1,09
0,03	5040	4090	3527	3111	2777	2495	2252	2038	1848	1677	1521	-0,95

A influência da difusividade sobre a desvolatilização do hexeno está apresentada na Figura 6.9, mostrando como a redução deste parâmetro prejudica a remoção. Isto confirma a informação de Blévec et al. (2000) que menciona que, caso não haja um exato conhecimento do valor de difusividade do solvente no polímero de referência, o projeto de um equipamento de desvolatilização fica muito prejudicado.

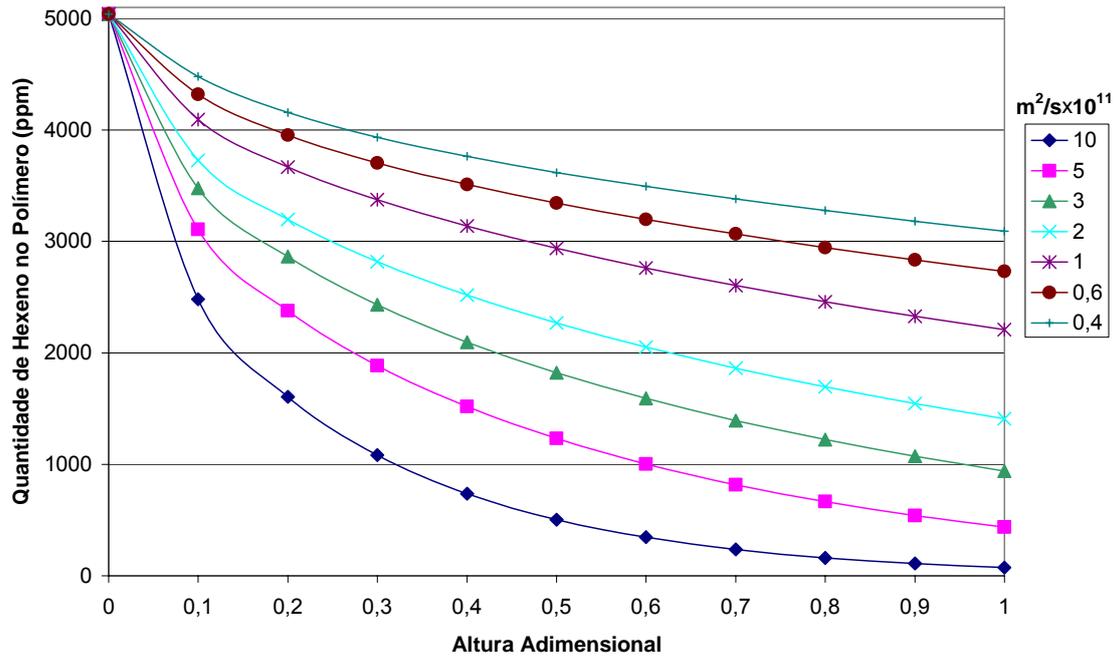


Figura 6.9 – Perfil de variação da quantidade de hexeno em ppm com a altura do desvolatilizador para diversos valores de difusividade.

A eficiência da remoção de hexeno do desvolatilizador é fortemente influenciada pelo diâmetro médio das partículas, ou melhor, pelo caminho médio de difusão, conforme mostra a Figura 6.10. Caso o equipamento opere com a partícula de polímero que foi considerada no projeto, não deve haver problemas de remoção devido a variações de tamanho desta partícula pois, geralmente, a distribuição granulométrica é bem estreita. Entretanto, caso se produza um novo tipo de polímero com maior tamanho, haverá uma redução significativa da capacidade de remoção total de solvente. Por outro lado, a operação com partículas menores, embora melhore a eficiência de remoção, pode levar a formação de caminhos preferenciais de gás reduzindo, assim, a eficiência da remoção.

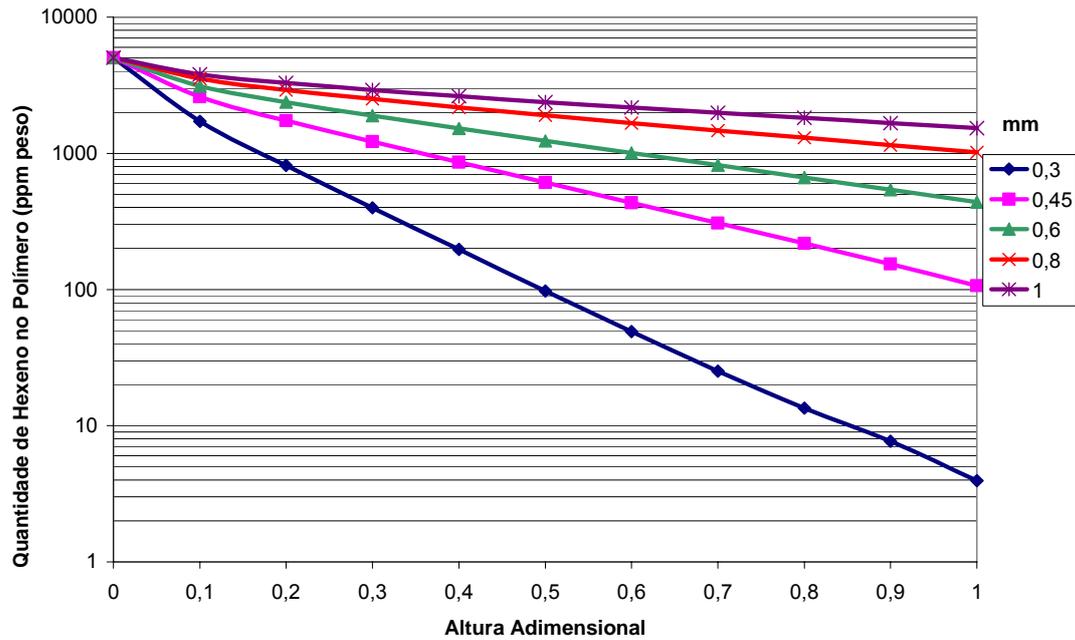


Figura 6.10 – Perfil de variação da quantidade de hexeno em ppm com a altura do desvolatilizador para diversos raios de partícula.

Similar ao caso da operação com nitrogênio, o coeficiente convectivo de transferência de massa também não afeta a eficiência da retirada de solvente do sistema, conforme mostra a Tabela 6.7.

**Tabela 6.7** – Resultados da análise de sensibilidade da quantidade de hexeno no polímero para a desvolatilização com vapor

Altura Adimensional	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	$\bar{w}_{ij}$
Variação da difusividade axial (m <sup>2</sup> /s)												
0	5040	3108	2377	1885	1518	1231	1002	817	665	541	438	-
0,005	5040	3361	2603	2092	1709	1407	1164	965	800	663	548	0,18
0,01	5040	3516	2759	2244	1853	1544	1292	1084	910	765	643	0,28
0,03	5040	3847	3132	2625	2231	1913	1648	1426	1238	1079	946	0,42
0,05	5040	4019	3349	2858	2472	2156	1892	1667	1477	1315	1179	0,44
Variação do coeficiente convectivo (m/s)												
1000	5040	2984	2017	1433	1038	758	555	406	296	215	153	-
1	5040	2984	2017	1433	1038	758	555	406	296	215	153	-
0,010	5040	2983	2016	1432	1037	757	554	405	296	214	153	-
0,0001	5040	2876	1922	1356	975	707	514	374	271	195	138	-
0,0000	5040	5040	5040	5040	5040	5040	5040	5040	5040	5040	5040	-

A Figura 6.11 mostra a influência da difusividade axial na operação do desvolatilizador, cujos resultados são similares aos resultados do equacionamento com nitrogênio. Caso a re-mistura interna de polímero aumente, haverá uma redução significativa da eficiência de remoção de hexeno do sistema.

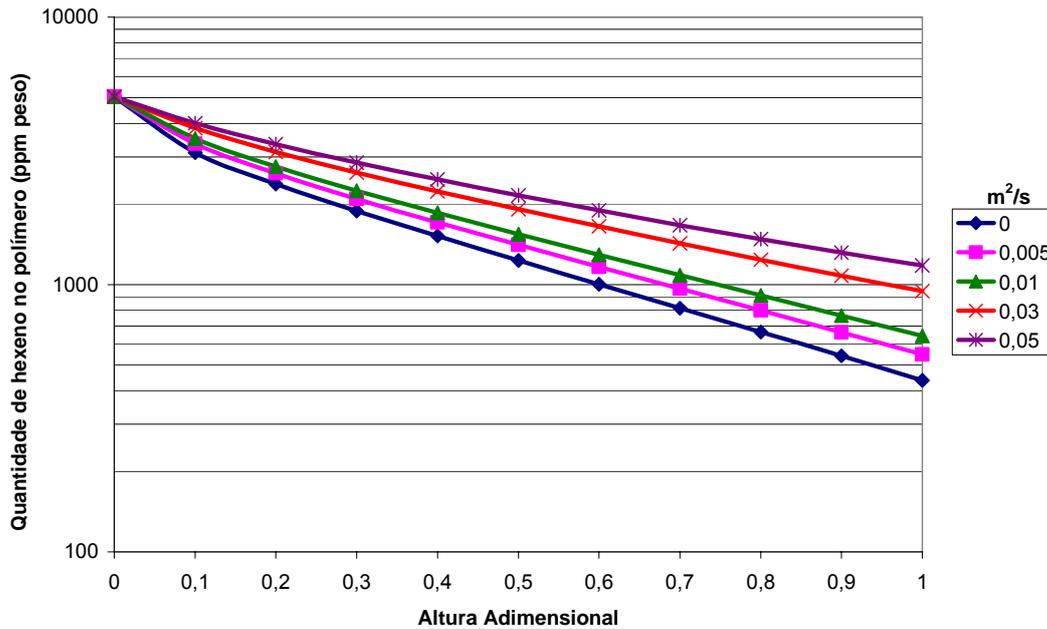


Figura 6.11 – Perfil de variação da quantidade de hexeno em ppm com a altura do desvolatilizador para diversos valores de difusividade axial.

A análise de sensibilidade realizada mostrou-se muito proveitosa para melhor entender o comportamento do modelo do desvolatilizador e relacionar com possíveis problemas ou oportunidades quando da operação real do equipamento.

A seguir é apresentado o ajuste do modelo proposto com dados reais de operação do equipamento para verificação da qualidade e capacidade preditiva do modelo de solução proposto.

### 6.3 Estimação de Parâmetros

Para os modelos de desvolatilização com vapor e com nitrogênio foi estimado o caminho de difusão efetivo, ou raio da partícula, para minimizar o erro entre os dados dos equipamentos industriais e o resultado do equacionamento.

Cinco condições distintas de operação para produção de polietileno linear de baixa densidade com hexeno em duas unidades industriais foram utilizadas, três para a unidade que remove os voláteis com um equipamento operando com nitrogênio (UNIPOL) e duas condições para a unidade que possui o equipamento operando com vapor (Spherilene), conforme Tabela 6.8. As solubilidades do hidrogênio e

hidrogênio no polímero foram desprezadas. As concentrações de etano e hexano no gás e polímero foram somadas às concentrações de eteno e 1-hexeno, respectivamente.

Devido à inexistência de ponto de amostra, a quantidade de hidrocarbonetos dissolvidos no polímero na entrada do desvolatilizador não pôde ser diretamente estabelecida. As quantidades de eteno e hexeno foram indiretamente calculadas pela medição de vazão e composição da saída de gás dos equipamentos. Considerou-se que todo o hidrocarboneto ao chegar no desvolatilizador está ainda dentro da esfera, o que na prática é observado devido ao baixo tempo de residência dos vasos de separação a montante do desvolatilizador. Como da análise de sensibilidade verificou-se que pequenos erros percentuais na concentração de entrada não afetam significativamente a resposta do modelo quanto à eficiência de remoção, os valores propostos, embora apresentem uma incerteza maior, não devem ser capazes de mudar as conclusões retiradas desta seção.

**Tabela 6.8** – Condições e parâmetros de operação para desvolatilizadores operando com nitrogênio e vapor para cinco casos distintos.

Modelo		Nitrog.	Nitrog.	Nitrog.	Vapor	Vapor
Condição		N-1	N-2	N-3	V-1	V-2
Amostras		1	2	2	3	4
<b>Geometria</b>						
Relação L/D		1,9	1,9	1,9	5	5
<b>Características</b>						
Dens. Polímero	kg/m <sup>3</sup>	917	910	918	935	918
Dens. Bulk	kg/m <sup>3</sup>	360	400	460	450	350
Cristalinidade		50%	42%	48%	68%	48%
Diâmetro médio	mm	0,625	0,916	0,717	0,887	1,349
<b>Parâmetros</b>						
Relação Vaz.Gás/Pol.		0,0372	0,0333	0,0292	0,0909	0,0676
Temp. Pol. aliment.	°C	80	80	80	80	80
Temp.Gás	°C	27	27	27	107	107
Pressão	bar abs	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
<b>Qdade Solventes na entrada</b>						
Eteno	ppm peso	1470	2783	1874	3227	3900
Hexeno	ppm peso	28552	29952	30470	6559	61643
<b>Qdade Solventes na saída</b>						
Eteno	ppm peso	10*	10*	10*	10*	10*
Hexeno	ppm peso	1060	2425	325	12	2073

\*Limite de detecção do eteno.

A fim de se obter o caminho de difusão utilizou-se o fator multiplicativo  $Frs$  sobre o valor do diâmetro médio das esferas, cujos valores foram obtidos através da estimação de parâmetros com variância constante com os dados da Tabela 6.8 utilizando o software matemático gPROMS. Os valores de difusividade dos hidrocarbonetos no polímero foram calculados ao longo do equipamento utilizando a Equação 2.27 desenvolvida na seção 3.4.2.

Na Tabela 6.9 tem-se os resultados da estimação realizada mostrando valores de caminho de difusão bem diferentes dos esperados nos equipamentos operando com nitrogênio. Os valores de eficiência foram calculados segundo o critério de Qi e Krishnan (1996), seção 4.4, cuja substituição de  $R_{teórico} = dp/2$  e  $R_{experimental} = Frs \cdot dp/2$  resultando na seguinte expressão:

$$Eficiência = \frac{1}{(Frs)^2} \quad (6.4)$$

**Tabela 6.9** – Resultados da estimação de caminho de difusão para os cinco casos analisados.

Modelo		Nitrog.	Nitrog.	Nitrog.	Vapor	Vapor
Condição		N-1	N-2	N-3	V-1	V-2
Amostras		1	2	2	3	4
Teor hexeno	ppm	1060	2425	325	12	2073
Incerteza	ppm	200	300	50	50	200
Valor Frs	adim.	3,060	3,284	2,014	1,496	1,104
Desvio Padrão		0,007	0,004	0,014	0,136	0,001
Diâmetro						
partícula	mm	0,625	0,916	0,717	0,887	1,349
Raio Partícula	mm	0,313	0,458	0,359	0,444	0,675
Caminho Difusão	mm	0,956	1,504	0,722	0,663	0,745
Diferença	%	206%	228%	101%	50%	10%
Eficiência	%	11%	9%	25%	45%	82%

Os valores estimados para o equipamento industrial operando com vapor apresentaram um erro reduzido frente às incertezas embutidas no modelo, tais como a concentração de solvente na alimentação, o valor da difusividade e a característica de escoamento da resina. Entretanto, esta mesma característica não foi obtida para o equipamento operando com nitrogênio. O caminho médio de difusão para este equipamento estimado foi de duas a três vezes o raio médio da partícula.

Interpretando esta informação como difusividade, obtém-se que a difusividade efetiva experimental é menor que a prevista. Entretanto, considerando que os valores de difusividade utilizados para hexeno são válidos e que o processo de transferência convectivo de massa não é limitante, a interpretação dos resultados indica problemas de distribuição homogênea do gás e certa aglomeração das partículas.

Conforme observado na prática, a aglomeração das partículas de polímero ocorre principalmente para a amostra N-2, o pior caso, pois a densidade da resina é muito baixa e isto reduz também a temperatura de amolecimento e fusão do polímero, aumentando a tendência de pegajosidade da partícula. Caso haja aglomeração, parte da esfera fica grudada em outra formando uma estrutura maior única, o que acaba dificultando o processo de saída do hexeno.

A Figura 6.12 apresenta os perfis de concentração de hexeno ao longo da altura do desvolatilizador para os cinco casos estimados. Observa-se que, nos casos com vapor, a taxa de remoção alcançada é maior que nos casos com nitrogênio.

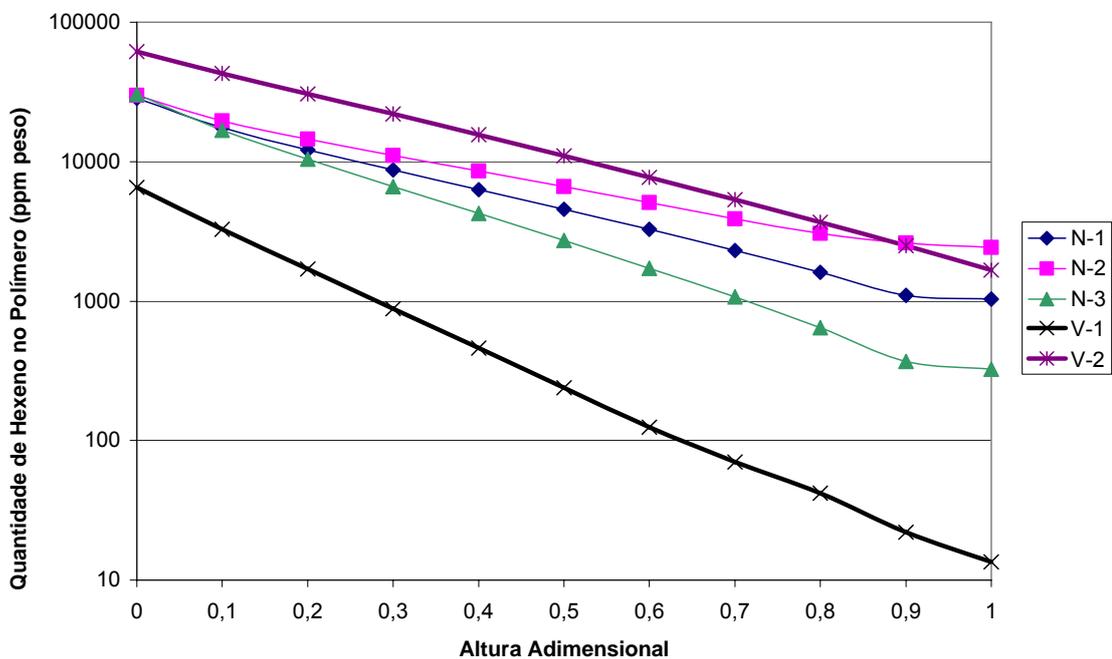


Figura 6.12 – Perfil de variação da quantidade de hexeno em ppm para os cinco casos estimados.

A característica de facilidade de saída do eteno do polímero colocada na seção de sensibilidade se confirmou na análise dos dados industriais. Tanto nos

resultados medidos de quantidade de eteno no polímero quanto nos resultados da simulação, os teores encontrados de eteno são muito pequenos, conforme mostra a Figura 6.13. Esta constatação também explicita que a remoção de eteno do polietileno é fácil, mas o mesmo não ocorre com o hexeno. Portanto, as condições de projeto do equipamento de desvolatilização devem sempre ter a remoção do hexeno ou outro solvente mais pesado como objetivo final.

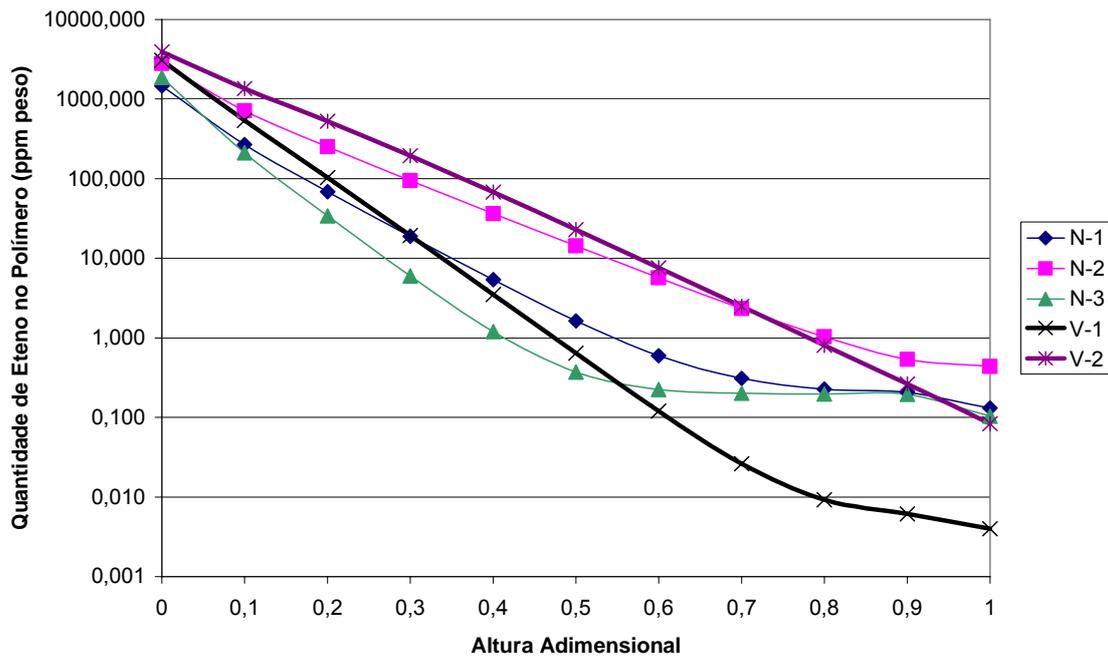


Figura 6.13 – Perfil de variação da quantidade de eteno em ppm para os cinco casos estimados.

Retornando às diferenças encontradas nos resultados de hexeno e comparando as geometrias e condições de operação dos dois equipamentos, com nitrogênio e vapor, constata-se que a velocidade do gás é bastante elevada no caso com vapor e muito baixa com nitrogênio. Este fato, aliado com o pequeno tempo de residência do polímero dentro do desvolatilizador com vapor e o grande tempo de residência do mesmo com nitrogênio, leva que o equipamento operando com nitrogênio pode apresentar muito facilmente problemas de distribuição de gás e caminhos preferenciais de polímero.

Para tentar levar em conta no modelo esta má distribuição, realizou-se uma modificação na condição de contorno do solvente hexeno na superfície da partícula,

de maneira a representar uma espécie de resistência difusiva do gás presente no meio do sistema até a superfície da partícula:

$$\sum_{j=1}^n D_{i,j} \frac{\partial C_{s,j}}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{1}{\rho_p R_g T_S} f dPI \cdot k_{g,i} (p_i^* - fPI \cdot p_i) \quad (6.5)$$

onde  $f dPI$  e  $fPI$  são os fatores de correção para considerar os problemas de distribuição de gás.

A análise de sensibilidade, presente na Figura 6.14, mostrou que o fator  $fPI$  possui um grande impacto no comportamento do sistema, enquanto que o valor  $f dPI$ , assim como o coeficiente convectivo de transferência de massa, não possuem influência nos resultados, de acordo com a seção 6.2.

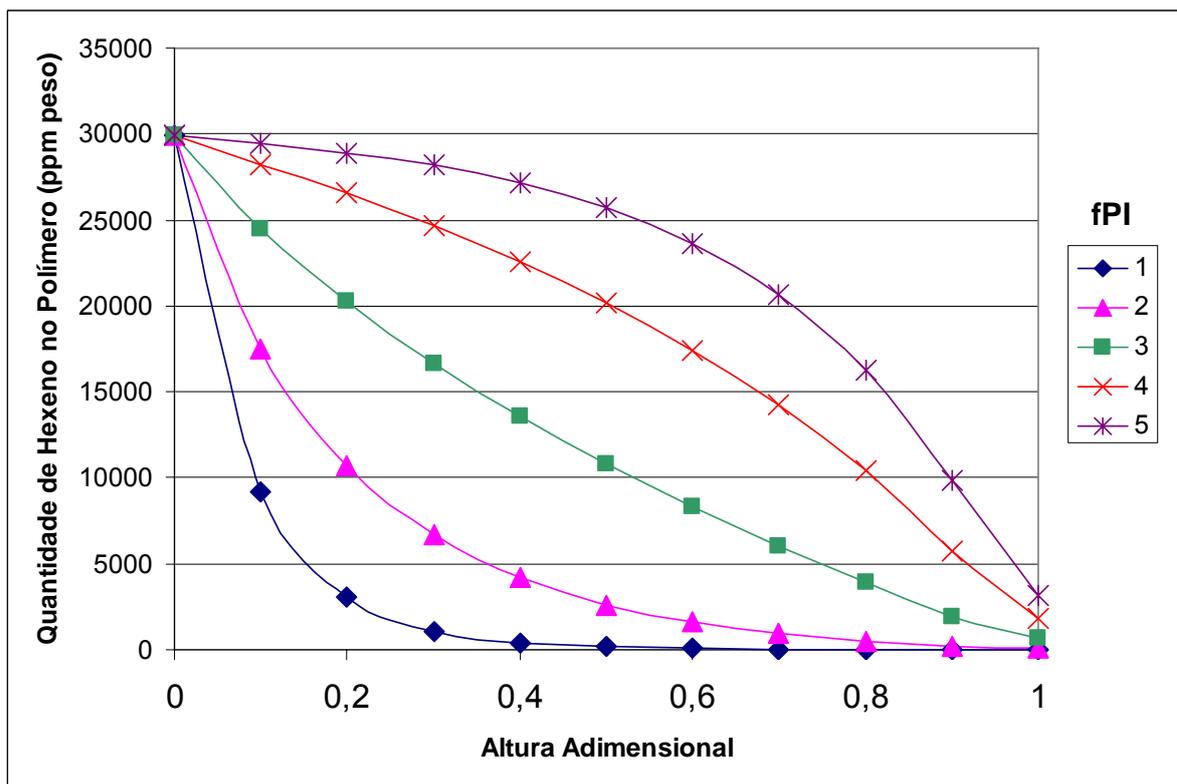


Figura 6.14 – Perfil de variação da quantidade de hexeno em ppm para diversos valores de  $fPI$  para nitrogênio.

Realizando novamente a estimação de parâmetros agora para a variável  $fPI$  com os mesmos dados mostrados na Tabela 6.8 obteve-se os dados apresentados na Tabela 6.10.

**Tabela 6.10** – Condições e parâmetros de operação para desvolatilizadores operando com nitrogênio e vapor para cinco casos distintos.

Modelo		Nitrog.	Nitrog.	Nitrog.
Condição		N-1	N-2	N-3
Amostras		1	2	2
Teor hexeno	ppm	1060	2425	325
Incerteza	ppm	200	300	50
Valor $Frs$	adim.	0,5	0,5	0,5
Valor $fPI$		3,189	3,430	1,884
Desvio Padrão		0,014	0,009	0,025
Diâmetro partícula	mm	0,625	0,916	0,717
Raio Partícula	mm	0,313	0,458	0,359
Caminho Difusão	mm	0,313	0,458	0,359
Diferença do raio	%	0%	0%	0%

A análise do perfil resultante mostrada na Figura 6.15 mostra um comportamento similar aos perfis mostrados na Figura 6.12, Entretanto, pela variação dos valores ajustados, esta medida não é robusta para ser utilizada em projetos ou previsões de eficiência destes equipamentos, mas podem ser utilizados como verificação da influência deste parâmetro na eficiência de remoção.

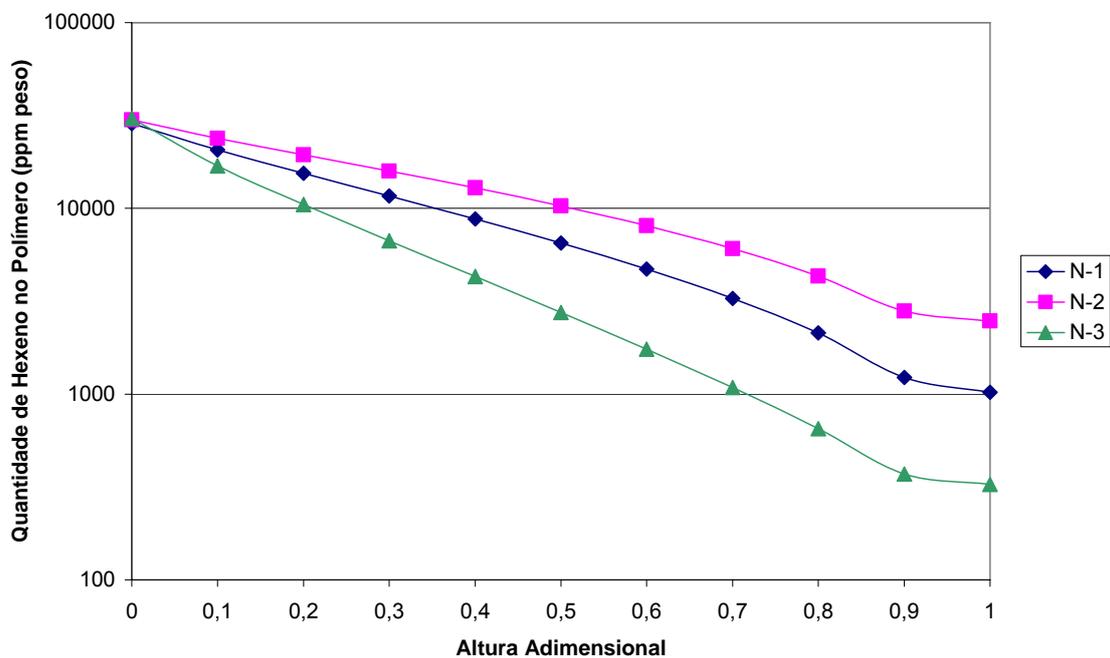


Figura 6.15 – Perfil de variação da quantidade de hexeno em ppm para os três casos estimados de  $fPI$  para nitrogênio.

Considerando que o caminho de difusão em geral é da mesma ordem de grandeza ou maior que o diâmetro da partícula, outra proposta para melhoria dos resultados de estimação do modelo é considerar a partícula constituída de polímero e vazios como uma macro esfera com massa específica representando as duas frações, aqui denominada densidade macro partícula.

Utilizando os valores de porosidade da Tabela 6.2 os valores de densidade da macro partículas para uso são apresentados Tabela 6.11 abaixo para os cinco casos analisados.

**Tabela 6.11** – Parâmetro de densidade da macro partícula considerando a porosidade para os cinco casos analisados.

Modelo		Nitrog.	Nitrog.	Nitrog.	Vapor	Vapor
Condição		N-1	N-2	N-3	V-1	V-2
Amostras		1	2	2	3	4
<b>Características</b>						
Dens. Polímero	kg/m <sup>3</sup>	917	910	918	935	918
Dens. Bulk	kg/m <sup>3</sup>	360	400	460	450	350
Porosidade	-	48%	31%	31%	32%	20%
Dens. Macro Partícula	kg/m <sup>3</sup>	476	625	631	637	736

Os resultados da estimação realizada para os cinco casos com os novos valores de densidade da partícula mostraram uma menor diferença entre os valores do modelo e experimentais do que a consideração que a partícula tivesse a densidade do polímero.

**Tabela 6.12** – Resultados da estimação de caminho de difusão considerando a porosidade para os mesmos cinco casos analisados.

Modelo		Nitrog.	Nitrog.	Nitrog.	Vapor	Vapor
Condição		N-1	N-2	N-3	V-1	V-2
Amostras		1	2	2	3	4
Valor Frs	adim.	2,2	2,7	1,7	1,3	1,0
Desvio Padrão		0,005	0,004	0,012		0,001
Diâmetro partícula	mm	0,625	0,916	0,717	0,887	1,349
Raio Partícula	mm	0,313	0,458	0,359	0,444	0,675
Caminho Difusão	mm	0,695	1,259	0,604	0,563	0,679
Diferença	%	123%	175%	68%	27%	1%
Eficiência	%	45%	36%	59%	79%	99%
Diferença Tabela 6.9	%	206%	101%	228%	50%	10%
Eficiência Tabela 6.9	%	11%	9%	25%	45%	82%

Esta melhor aproximação aumentou a eficiência global do desvolatilizador para os cinco casos analisados considerando tanto nitrogênio quanto vapor. Esta melhora na estimativa sugere que o mecanismo de transferência dos poros é limitado pelo da difusão da partícula devido aos vazios não possuírem conexão com o meio externo.

## 6.4 Projeto e Comparação entre equipamentos

Além do objetivo de otimização das condições de operação dos equipamentos industriais de retificação do polímero para os produtos atuais e futuros, uma outra aplicação da modelagem realizada é em projeto de novos equipamentos de desvolatilização. Para iniciar a análise crítica de um projeto comparou-se a eficiência entre as diferentes metodologias de remoção estudadas: leito descendente com nitrogênio, leito descendente com vapor e leito fluidizado com nitrogênio.

As condições e parâmetros base para a comparação das três metodologias são apresentadas na Tabela 6.13. Considerou-se apenas hexeno para o projeto uma vez que a remoção deste solvente é mais difícil.

**Tabela 6.13** – Condições e parâmetros para comparação da eficiência de desvolatilizadores operando com leito descendente com nitrogênio e vapor e leito fluidizado com nitrogênio.

Massa espec. Polímero	kg/m <sup>3</sup>	920
Dens. Bulk	kg/m <sup>3</sup>	400
Cristalinidade		0,496
Vazão de Polímero	kg/h	12000
Qdade. de Hexeno na entrada	ppm peso	30000
Qdade. de Hexeno na saída	ppm peso	< 100
Pressão de operação	bar abs	1,3
Tamanho da partícula	mm	1,00
Temp. Polímero na entrada	°C	80

Com o problema proposto, pesquisaram-se por tentativa e erro várias condições geométricas, de vazão de nitrogênio ou vapor e de números de estágios

no caso do equipamento de leite fluidizado com o objetivo de atender à especificação final de hexeno no produto.

Os valores geométricos, de vazão e tempo de residência necessários para atender às especificações segundo a metodologia utilizada são apresentados na Tabela 6.14. Houve uma grande diferença de tamanho de equipamentos, tempo de residência necessário e vazão de vapor ou nitrogênio requerida para os casos trabalhados. Uma observação importante é que, enquanto os equipamentos de leite descendente atenderam à especificação, o de leite fluidizado para chegar próximo à especificação precisou de vazões e tamanhos de equipamentos muito superiores aos tradicionalmente utilizados na indústria.

Quando se aplica a eficiência tradicional dos leites fluidizados em torno de 10%, segundo Qi e Krishnan (1996), a qualidade da remoção se reduz ainda mais, o que exigirá mais estágios e uma vazão total de nitrogênio ainda maior.

**Tabela 6.14** – Dimensões e parâmetros necessários para remover o hexeno do polímero utilizando leite descendente e fluidizado.

Tipo de leite		Descend. Vapor	Descend. Nitrog.	Fluidiz. Nitrog.	Fluidiz. Nitrog.
Agente remoção					
Comprimento/Diâmetro		6,67	1,94	0,11	0,11
Volume Ocupado	m <sup>3</sup>	9	158	69	69
Relação Vapor/PE		0,070	0,033	13,4	13,4
Vazão Vapor ou N <sub>2</sub>	kg/h	840	400	160457	160457
Tempo residência	h	0,30	5,26	2,00	2,00
Qdade Hexeno na entrada	ppm peso	30000	30000	30000	30000
Eficiência considerada	%	100	100	100	10
Qdade Hexeno na saída	ppm peso	84	64	138	790

Como os equipamentos de leite fluidizados exigem mais detalhes de dimensionamento, os critérios utilizados são apresentados na Tabela 6.15.

**Tabela 6.15** – Informações adicionais necessárias no projeto do equipamento de leito fluidizado operando com nitrogênio.

Número de Estágios		23
Tempo Total	h	2
Tempo por estágio	s	5,3
Difusividade	m <sup>2</sup> /s	1,1x10 <sup>-11</sup>
Concentração HC Gás saída	%	0,07%
Dmt/R <sup>2</sup>	Adim	0,0794
Velocidade do gás	m/s	0,5
altura leito	m	1,000
Área	m <sup>2</sup>	69
Vazão de gás	m <sup>3</sup> /h	123429

O comportamento da remoção de hexeno dentro do desvolatilizador com a altura do equipamento ou com o número de estágios, no caso de leito fluidizado, é apresentado na Figura 6.16.

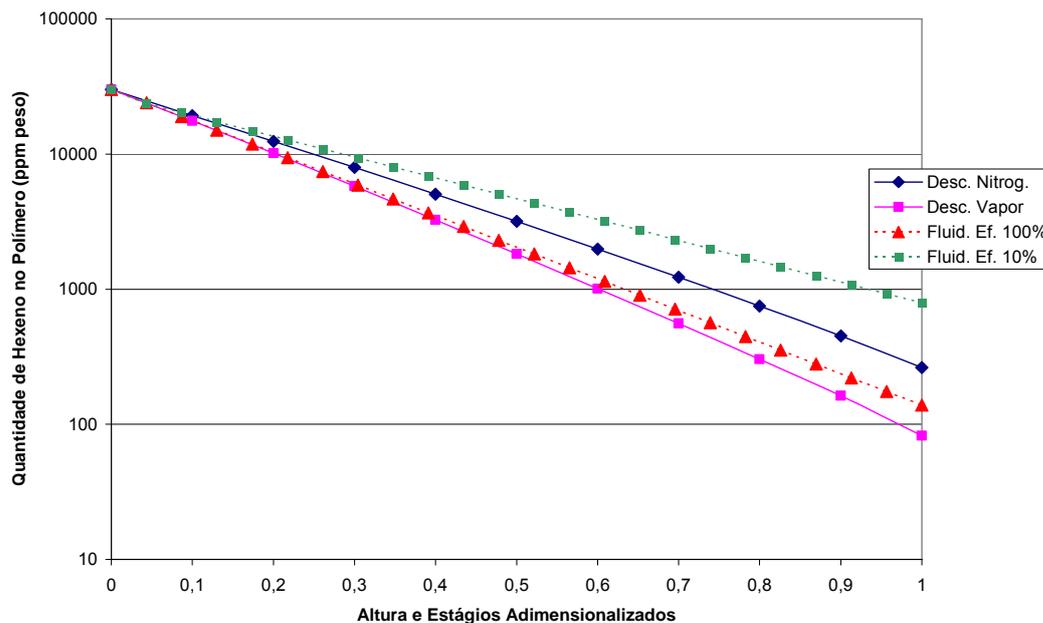


Figura 6.16 – Perfil de variação da quantidade de hexeno em ppm para diversos projetos de equipamento de desvolatilização.

O principal fator que inviabiliza a utilização do equipamento de leito fluidizado para remoção do hexeno quando comparado aos trabalhos de Qi e Krishnan (1996) e Colakyan e Eisinger (2003) é o tamanho da partícula. Os equipamentos de leito fluidizado são mais recomendados para retificação final de produtos de pequeno

diâmetro, onde a vazão de gás necessária é menor, assim como o número de estágio, ou em casos de remoção inicial de solventes de produtos com tendência a aglomeração.

## 6.5 Simulação da Desvolatilização

Os resultados do equacionamento apresentado até então focaram quase que exclusivamente a quantidade de hexeno em peso no polímero. Entretanto para obtenção deste resultado, várias outras variáveis foram consideradas e são, a seguir, apresentadas tendo como base o caso de remoção de hexeno com vapor V-2 apresentada na seção de estimação de parâmetros.

Para obtenção da quantidade mássica média de hexeno no produto ao longo do desvolatilizador realizou-se a integração em toda esfera da concentração molar de hexeno dispersa na esfera de polímero para alturas definidas do equipamento. O perfil do conteúdo molar de hexeno (mol/kg PE) dentro da esfera considerando o efeito da difusão para diferentes posições de altura do equipamento de desvolatilização é apresentado na Figura 6.17.

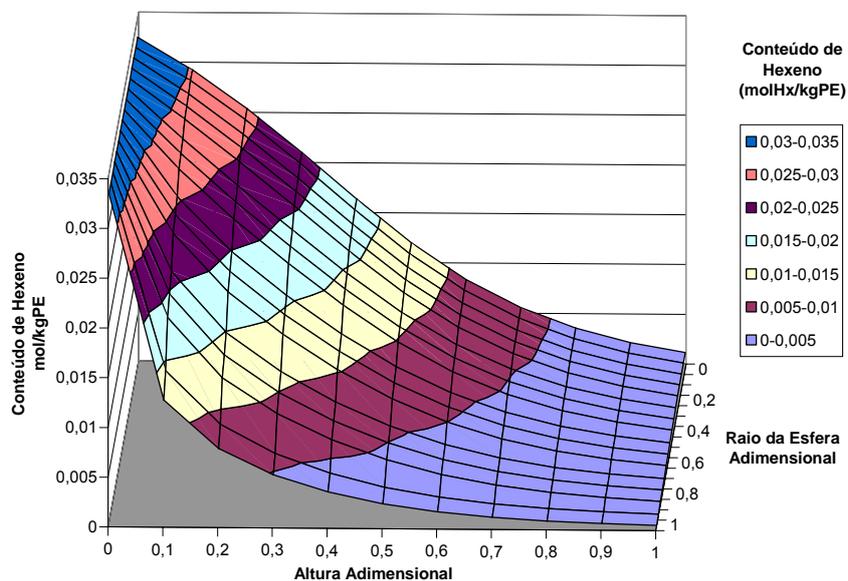


Figura 6.17 – Perfil de conteúdo molar de hexeno dentro da esfera considerando o efeito da difusão para diferentes posições de altura do equipamento de desvolatilização.

Conforme esperado, o conteúdo de hexeno se reduz na superfície da esfera de forma mais rápida que no centro da mesma.

A Figura 6.18 apresenta os valores de quantidade de hexeno e eteno no polímero ao longo da altura adimensional de equipamento. Analisando-a, vê-se que a velocidades de dessorção do eteno é muito maior que a do hexeno, além disto, a concentração de eteno na alimentação é muito menor que a de hexeno, devido a menor solubilidade do mesmo no polímero.

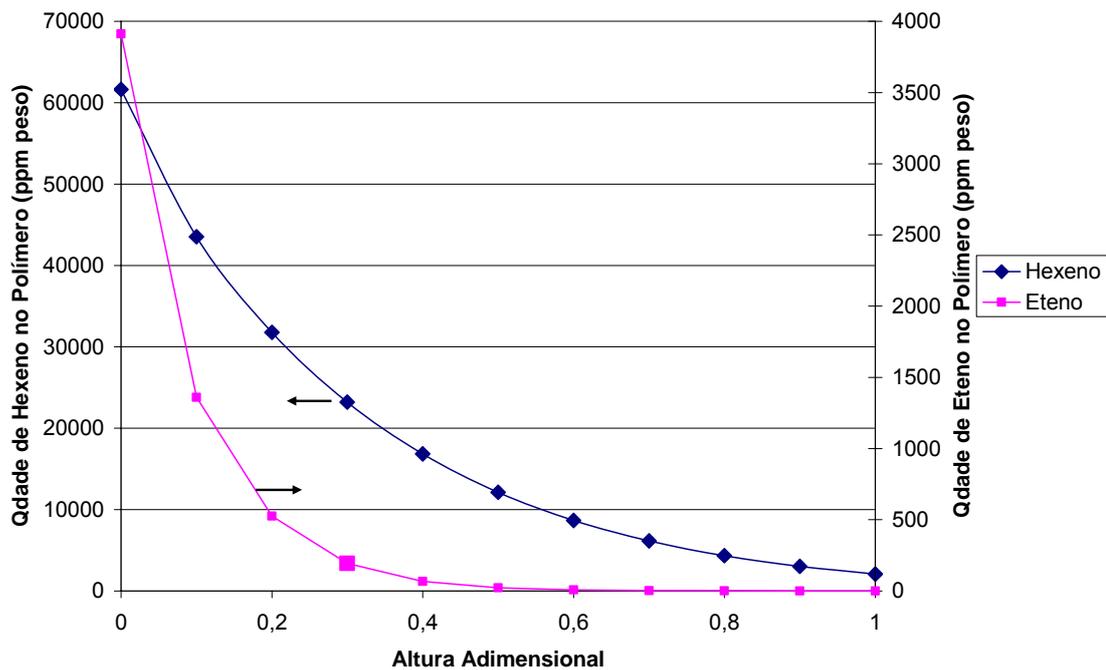


Figura 6.18 – Perfil de variação da quantidade de hexeno e eteno em ppm ao longo da altura do desvolatilizador.

A variação da composição do gás ascendente ao longo do equipamento é mostrada na Figura 6.19. À medida que o eteno e o hexeno deixam o polímero, estes migram para o gás aumentando assim a concentração ou fração molar destes no topo do equipamento. Para o caso do equipamento operando com vapor esta tendência é incrementada devido ao efeito de condensação do vapor de água que retira este componente da fase gás conforme mostrado na Figura 6.20.

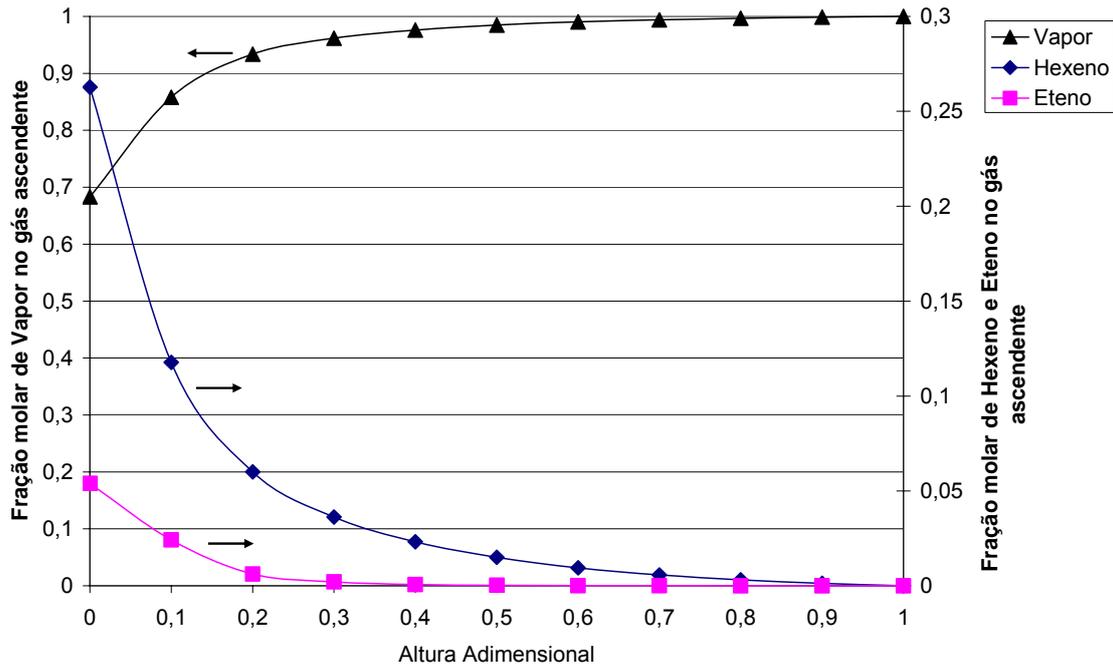


Figura 6.19 – Variação da fração molar do gás ao longo da altura do equipamento de desvolatilização.

Geralmente, o polímero entra a uma temperatura menor que a do vapor, e, assim, o polímero acaba se aquecendo durante o contato com o vapor. Para haver este aquecimento, a energia é fornecida sob a forma de calor latente do vapor de água saturado que acaba por condensar, conforme mostra a relação vazão água/polímero da Figura 6.20. Esta quantidade de água condensada se deposita sobre o polímero e sai pelo fundo junto com este. Observando o comportamento da fase gás, enquanto o vapor desaparece sob a forma de água sobre o polímero, há a migração dos hidrocarbonetos presentes no polímero para o gás, cuja relação é apresentada também nesta figura.

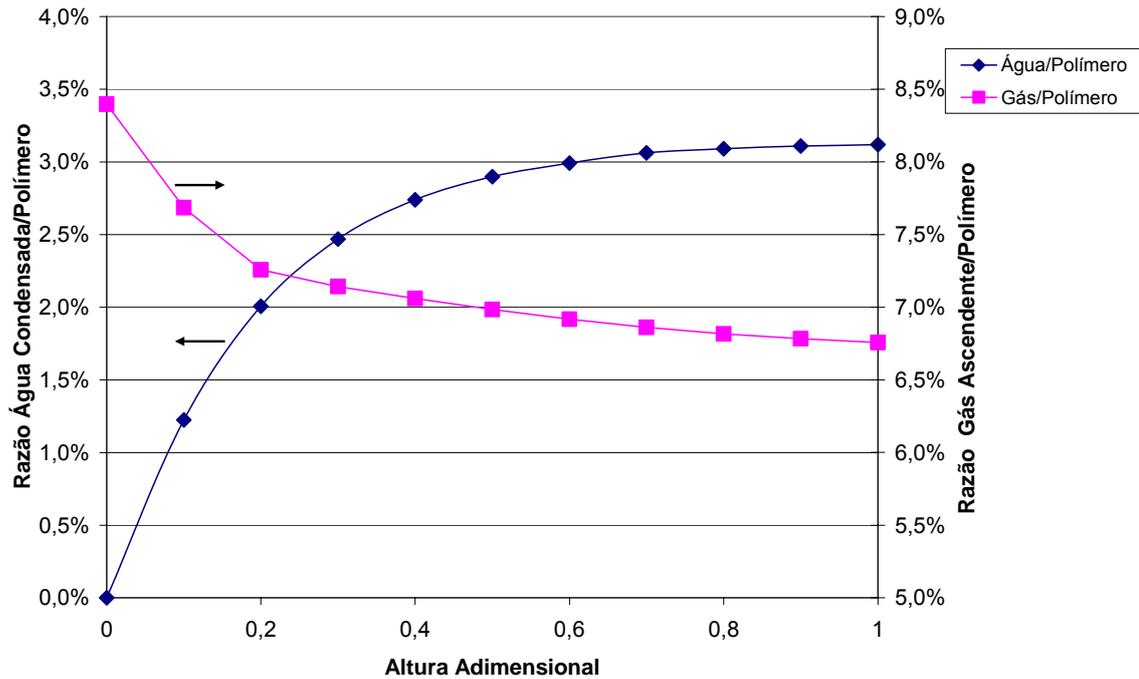


Figura 6.20 – Perfil da quantidade de água no polímero e da razão vazão de gás sobre ao longo da altura do equipamento de desvolatilização.

A Figura 6.21 apresenta os perfis de temperatura do gás ascendente, que resfria, e do polímero descendente, que aquece, ao longo do equipamento. À medida que ocorre a migração de hidrocarbonetos para a fase gasosa, há a redução da pressão parcial de vapor e, como o mesmo está em equilíbrio, ocorre uma queda da temperatura do gás ascendente conforme indicado.

Os modelos de difusividade empregados são função da temperatura e da cristalinidade do polímero e sua variação é mostrada também na Figura 6.21. Conforme esperado, a difusividade do eteno é maior que a do hexeno e ocorre o aumento desta diferença como aumento da temperatura, o que justifica a grande eficiência obtida na remoção de eteno.

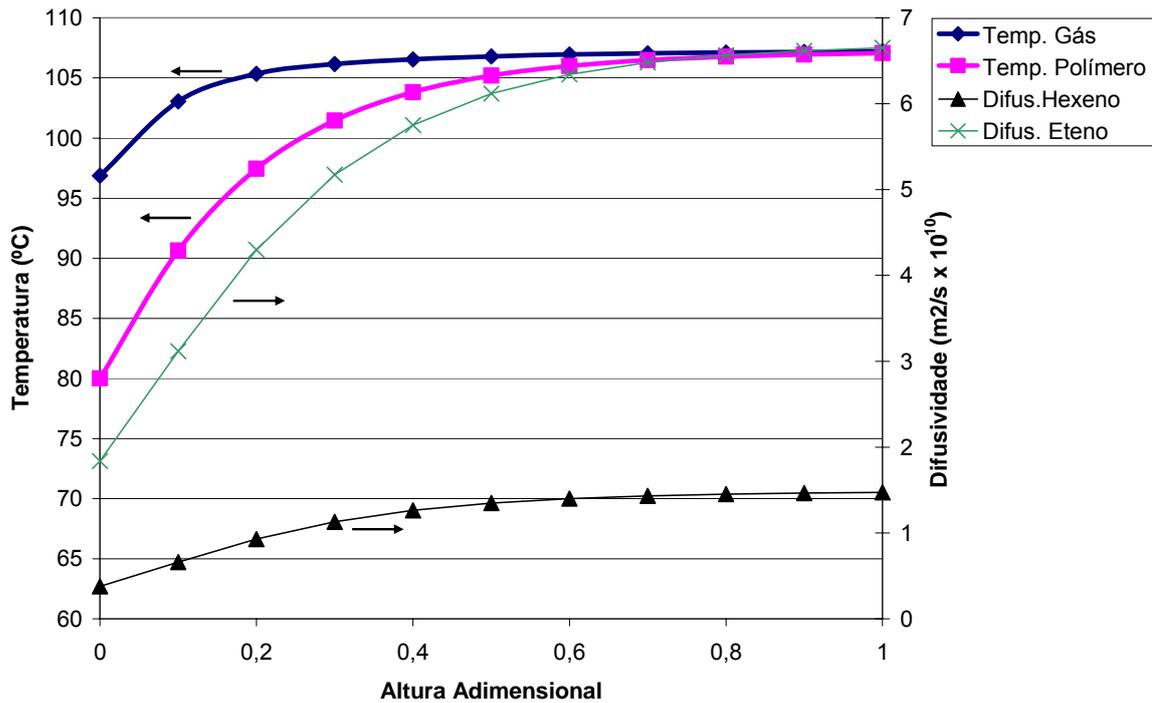


Figura 6.21 – Perfil de variação da temperatura e difusividade dentro do equipamento de desvolatilização.

Na Figura 6.22 encontram-se os perfis de velocidade e massa específica do gás (vapor mais hidrocarbonetos) ao longo do equipamento. Devido a redução da temperatura do gás e a entrada de hidrocarbonetos, como hexeno, de maior densidade na fase gasosa que o vapor de água, há um aumento da densidade do gás quando da sua ascensão produzindo uma significativa redução de velocidade na região superior do equipamento.

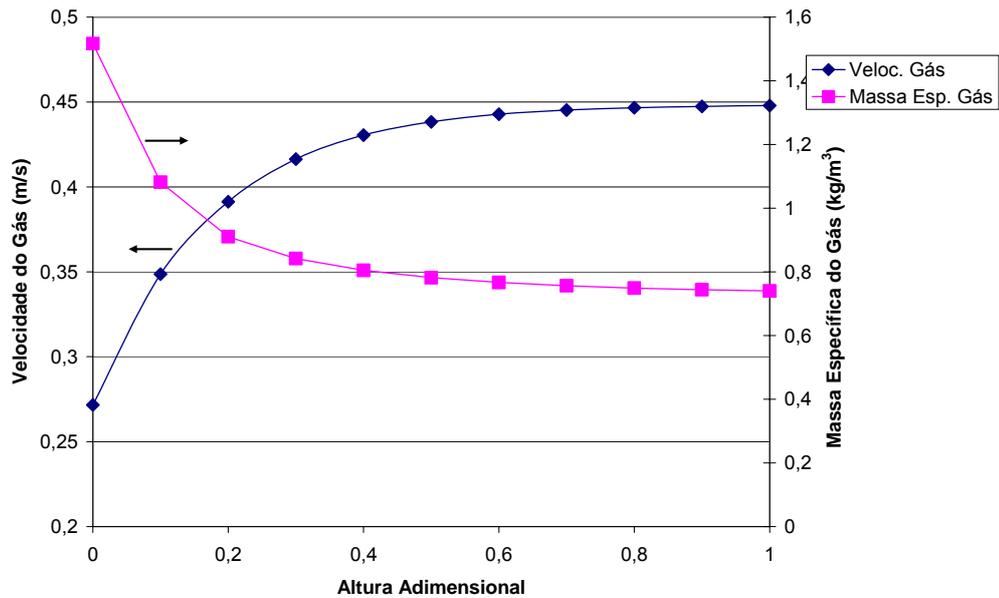


Figura 6.22 – Perfil de variação da velocidade e da massa específica do gás.

Finalmente, a Figura 6.23 mostra a taxa instantânea de dessorção ou migração de hexeno da partícula de polímero para a fase gás. Junto ao gráfico mostra-se o comportamento da pressão parcial de hexeno na superfície da partícula, chamada de equilíbrio, e no gás. A diferença entre os valores de pressão parcial é decorrência do fato do polímero entrar com muito mais hexeno do que a condição do gás permitiria, provocando, desta forma, uma grande taxa de dessorção. Nesta situação de entrada, o processo limitante pode ser até mesmo o transporte convectivo de massa, mas é importante salientar que ao longo do equipamento esta diferença torna-se muito pequena indicando que o processo difusivo começa a governar a transferência de massa na partícula.

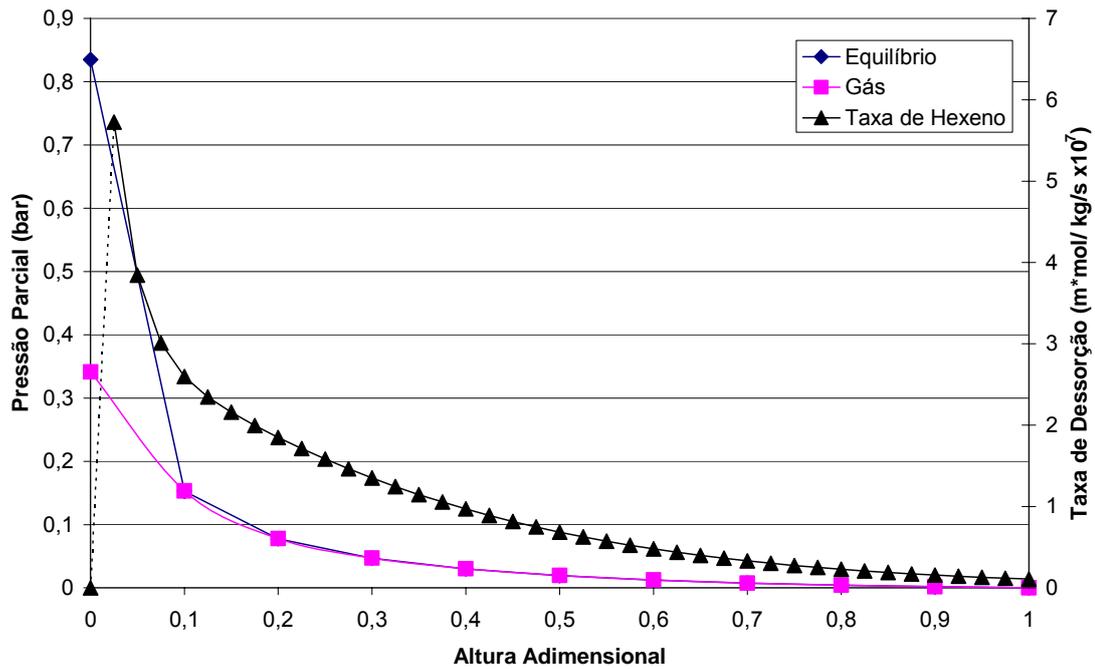


Figura 6.23 – Perfil de variação pressão parcial do hexeno e taxa de dessorção ao longo do equipamento.

### 6.5.1 Análise da variação vazão de alimentação de polímero

A Figura 6.24 mostra a variação da quantidade de hexeno no polímero ao longo do equipamento caso haja a variação da vazão de alimentação de polímero para 70% do valor originalmente estimado. Observa-se que ocorre um enorme aumento de eficiência na remoção final de hexeno, de cerca de 2000 ppm peso para cerca de 600 ppm em peso de hexeno no polímero. Tal fato indica que o tempo de residência do polímero no equipamento tem grande impacto na eficiência do mesmo e caso de um aumento de carga na unidade industrial, deve-se realizar medidas de concentração de hidrocarboneto no polímero para garantir que esta perda de eficiência não cause problemas de segurança na unidade.

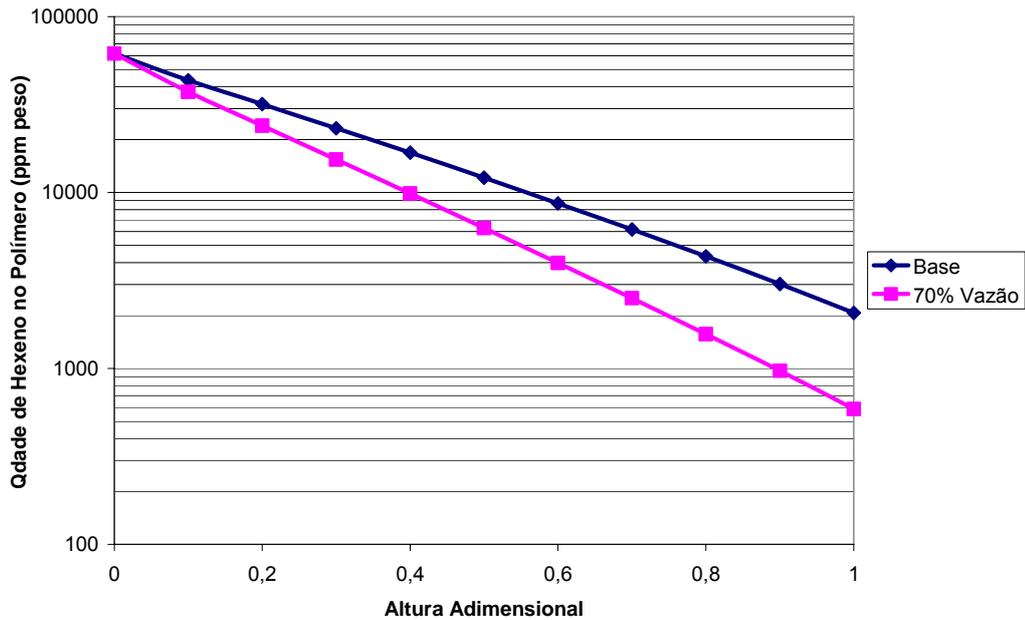


Figura 6.24 – Perfil de variação da quantidade de hexeno em ppm para o caso V-2 e com 70% da vazão alimentação de polímero.

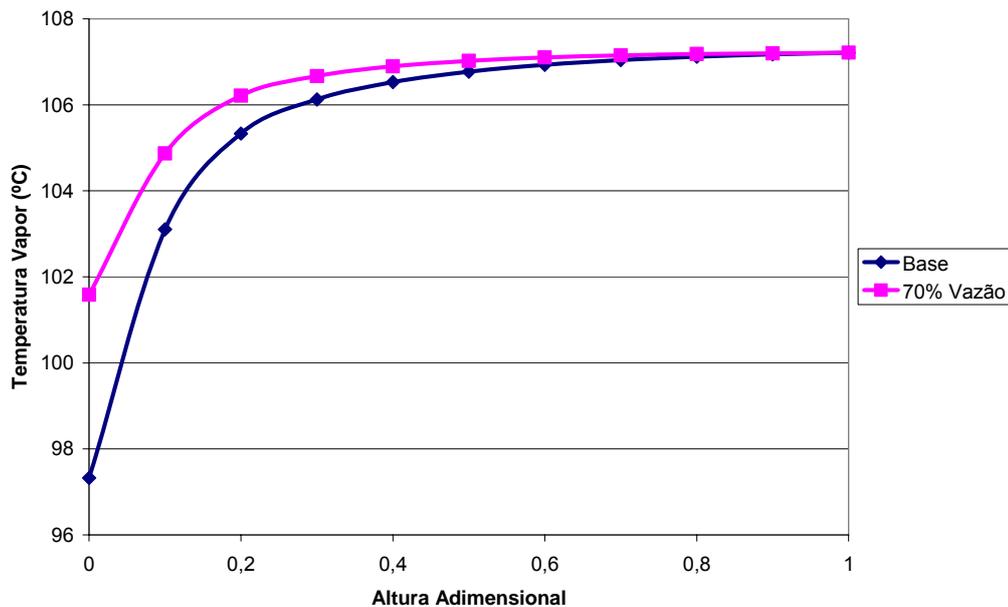


Figura 6.25 – Perfis de temperatura do gás ascendente ao longo do desvolatilizador para os dois casos estudados.

Com a menor carga térmica e de remoção de voláteis provocada pela redução da vazão de alimentação de polímero, ocorre uma alteração do perfil de temperatura do vapor, conforme mostra a Figura 6.25, que apresenta a temperatura do gás para os dois casos analisados. A temperatura de topo, ou de saída de gases

acaba por aumentar quando há redução da vazão de alimentação, aspecto observado frequentemente na operação destes equipamentos.

Ao somar-se este último estudo de caso, com o conjunto de situações até então discutidas, a metodologia apresentada mostrou-se adequada para representar os equipamentos industriais de remoção de voláteis de polietileno com uma grande riqueza e quantidade de informações que pode-se continuar analisando e discutindo.

## **Capítulo 7.**

### **Conclusões e Sugestões**

Um extenso trabalho sobre os aspectos que influenciam na remoção de voláteis de polietileno foi realizado. A partir dele foi construído uma metodologia para modelagem de um equipamento para retirada de hidrocarbonetos presentes em polímeros que saem de reatores de polimerização, utilizando gás inerte e vapor de água saturado. Esta metodologia considera não somente as condições operacionais e geométricas do equipamento como também as propriedades físicas e morfológicas do polímero a ser desvolatilizado.

O modelo proposto considera os principais parâmetros que influenciam a desvolatilização: a vazão de gás, a re-mistura interna de polímero, a temperatura e a condensação de água quando da remoção com vapor. Desta forma é possível prever condições limites de operação e dimensionar equipamentos de desvolatilização ou retificação final.

Uma análise de sensibilidade a parâmetros e a entradas foi realizada. Os resultados permitiram um melhor entendimento de como se modifica a eficiência da desvolatilização com estes parâmetros e possibilita a realização de uma estimativa de parâmetros mais consistente.

Como resultado da análise de sensibilidade, observou-se que o emprego de um valor correto de difusividade é muito importante para um bom projeto e

interpretação dos resultados de funcionamento de um equipamento industrial. Outros resultados importantes da análise de sensibilidade foram a influência da vazão de nitrogênio na remoção dos hidrocarbonetos e a constatação que o processo é controlado pela difusão, pois o coeficiente convectivo de transferência de massa não afeta a eficiência da remoção.

A estimação de parâmetros para o caminho efetivo de difusão foi baseada em dados de planta industrial. Os resultados mostraram que as velocidades relativas entre polímero e gás afetam significativamente a eficiência do equipamento, uma vez que, enquanto os resultados para o equipamento operando com vapor de maior velocidade relativa ficaram similares ao diâmetro da partícula, os resultados para o modelo operando com nitrogênio de menor velocidade mostraram caminhos de difusão de até três vezes o diâmetro da partícula. Estes desvios devem estar associados a problemas na distribuição de gás e de aglomeração das partículas de polímero. A utilização de um valor de densidade considerando o polímero com seus poros apresentou melhores resultados que simplesmente a densidade do polímero.

O escoamento dos sólidos e a distribuição de gás mostraram impactar fortemente a eficiência de remoção. Observou-se também que o hexeno é removido muito mais lentamente que o eteno devido, tanto à maior solubilidade inicial, quanto à menor difusividade do mesmo. A característica de rápida dessorção do eteno balisa as patentes encontradas que utilizam o mesmo como agente de remoção.

A comparação entre equipamentos de leito descendente com nitrogênio, vapor e de leito fluidizado com nitrogênio mostraram que o emprego do leito fluidizado é inadequado para retificação final do produto por exigir uma vazão de gás e de tamanho de equipamento muito maiores que os outros. A operação de remoção com leito descendente com vapor apresenta uma maior eficiência de remoção devido a melhor distribuição de gás e maior temperatura; entretanto, esta opção exige a colocação de um sistema de secagem para o polímero retificado que sai molhado. O equipamento de leito descendente operando com nitrogênio apresentou uma eficiência semelhante, mesmo com menor consumo de utilidade.

Como os modelos apresentados não consideram a heterogeneidade da distribuição de gás na eficiência da desvolatilização, este aspecto deve ser objetivo de trabalhos futuros.

Outra melhoria é o conhecimento de difusividade real dos hidrocarbonetos no polímero a ser estudado através da montagem de um método experimental. Também se deve modificar o modelo para ampliar o número de hidrocarbonetos e polímeros considerados, principalmente propeno para polipropileno e buteno para polietileno. Com estas considerações há possibilidade de utilizá-lo em um maior número de situações e assim validar o equacionamento proposto.

## Capítulo 8.

### Bibliografia

Alsoy, S., "Modeling of Polymer Drying and Devolatilization Processes," PhD Thesis, The Pennsylvania State University, University Park, 1998.

Alsoy, S., Duda J. L., Modeling of Multicomponent Drying of Polymer Films, *AIChE Journal*, 45, 4, 1999.

Alsoy, S., Duda, J. L., Supercritical Devolatilization of Polymers, *AIChE Journal*, 44, 1998.

Anselmo, K. J., Zielinski, J. M., Carvill, B. T., Caram, H. S., Schiesser, W. E., Method of Lines Analysis for a Moving Bed, Counter-Current Flow, Polymer Devolatilization Unit, *SciCADE Minisymposium on Numerical Methods and Applications in Chemical Distributed Parameter Systems Engineering*, 2001.

Arnould, D., Laurence, R. L., Size effects on solvent diffusion in polymers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 218-228, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR 13058 Embalagens flexíveis – Análise de solventes residuais, 2003.

Blas, F. J., Galindo, A., Study of the high pressure phase behaviour of CO<sub>2</sub>+n-alkane mixtures using the SAFT-VR approach with transferable parameters, *Fluid Phase Equilibria*, 194-197, 501-509, 2002.

Bearman, R. J., On the Molecular Basis of Some Current Theories of Diffusion, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, 1961.

Blevec, J. Le, Barthel, E., Briens, C., Measurement of volatile diffusivity in polymer particles, *Chem., Eng. and Processing*, 39, 315–322, 2000.

Bobst et al., Degassing Process for removing unpolymerized monomers from olefin polymers, US PAT 4,372,758, Union Carbide, 1983.

Bogdanovic, V. Z., Tasic, A. Z., Djordjevic, B.D., Importance of solubility phenomena during the separation of the ethylene-polyethylene mixture in the industrial low density polyethylene process, *Journal of Applied Polymer Science*, 51, 253-258, 1994.

Bokis, C. P.; Orbey, H.; Chen, C. C., Properly model polymer processes, *Chem. Eng. Prog.*, 95, 39-52, 1999.

Brandrup, J. Immergut, E. H., *Polymer Handbook*, 3<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989.

Brod et al., Method for treating resin in a purge vessel, US PAT. 4,758,654, Union Carbide, 1988.

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.*, 43, 1768-1778, 2004.

Bucknall, D. G., Higgins, J. S., Butler, S. A., Early stages of oligomer –polymer diffusion, *Chemical Engineering Science*, 56, 5473-5483, 2001.

Carson, J.W., Prescott, J.K., Purutyan, H., Royal, T.A., Uniform conditioning of bulk solids in processing vessels, *Powder handling and Processing*, 10, 1998.

Caruthers, J.M., K.C. Chao, V. Venkatasubramanian, R.S.S. Kioa, C.R. Novenario, A. Sundaram, *Handbook of Diffusion and Thermal Properties of Polymers and Polymer Solutions*, DIPPR/AIChE, New York, 1998.

Castro, E.F., Gonzo, E.E., Gottifredi, J.C., Thermodynamics of The Absorption of Hydrocarbon Vapors in Polyethylene Films, *J. of Membr. Sci.*, 31, 235-248, 1987.

Chan, K. C., Adidharma, H., Radosz, M., Fluid-Liquid and Fluid-Solid Transitions of Poly(ethylene-co-octene-1) in Sub- and Supercritical Propane Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 3069-3075, 2000.

Chen, P., Pei, D. C. T., A mathematical model of drying processes, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 32, 297-310, 1989.

Chen, Z., Agarwal, P.K., Agnew, J.B., Steam drying of coal. Part 2. Modeling the operation of a fluidized bed drying unit *Source, Fuel*, 80, 209-223, 2001.

Chen, Z., Wu, W., Agarwal, P. K., Steam-drying of coal. Part 1. Modeling the behavior of a single particle, *Fuel*, 79, 961-974, 2000.

Cohen, M. H., Turnbull, D., Molecular Transport in Liquids and Glasses, *J. Chem. Phys.*, 31, 1164, 1959.

Colakyan, P.S., Eisinger, R. S., Removal of Residual Monomers from Polymers in Fluidized Beds, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 2654-2660, 2003.

Cozewith, C., Diffusion from Spherical Particles in a Continuous Flow Stirred Tank Train, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 2712-2716, 1994.

Crank. J., *The Thermodynamics of Diffusion*, Oxford University Press, Fair Lawn, New York, 1952.

Dabral, M, Francis, L. F., Scriven, L. E., Drying Process Paths of Ternary Polymer Solution Coating, *AIChE Journal*, 25-37, 2002.

Davis, P. K., Lundy, G. D., Palamara, J. E., Duda, J. L., Danner, R. P., New Pressure-Decay Techniques to Study Gas Sorption and Diffusion in Polymers at Elevated Pressures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 1537 – 1542, 2004.

Di Brusco et al., Process for treating olefinic polymers with steam, *USPAT* 4.335.933, Montedison, 1982.

Dimos, V., Chasiotis, A., Anastasiades, A., Kiparissides, C., An experimental and theoretical investigation of solubility and diffusion of ethylene in semi-crystalline PE at elevated pressures and temperatures, *Journal of Applied Polymer Science, Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34, 3466, 2001.

Doong, S. J., & Ho, W. S. W., Diffusion of hydrocarbons in polyethylene, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 31, 1050, 1992.

Doong, S. J., Ho, W. W. S., Sorption of organic vapors in polyethylene, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1351-1361, 1991.

Duff, I. S., Reid, J. K., *The Design of MA48: A Code for the Direct Solution of Sparse Unsymmetric Linear Systems of Equations*, Rutherford Appleton Laboratory, *ACM Transactions on Mathematical Software*, 22, 187–226, 1996.

Economou, I. G., *Statistical Associating Fluid Theory: A Successful Model for the Calculation of Thermodynamic and Phase Equilibrium Properties of Complex Fluid Mixtures*, *Ind. Eng. Chem. Res.* , 41, 953-962, 2002.

Fanke, R., *Ormus: a tool for Optimization of Multistage systems and HQP: a solver for Sparse Nonlinear Optimization*, Tech. Univ. of Ilmenaus, Alemanha, <http://hqp.sourceforge.net>., 1998.

Faridi, N., HadjRomdhane, I., R. P. Danner, J. L. Duda, Diffusion and Sorption in Ethylene-Propylene Copolymers: Comparison of Experimental Methods, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 2483-2491, 1994.

Fernandes, F., A.N., Lona, L.M.F., Heterogeneous modeling of fluidized bed polymerization reactors. Influence of mass diffusion into polymer particle, *Comp. and Chem. Eng.*, 26, 841-848, 2002.

Finlayson, B. A., *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*, McGraw-Hill, NY, 1980.

Flynn J H., A collection of kinetic data for the diffusion of organic Compounds in Polyolefins, *Polymer*, 23, 1325, 1982.

Gauter, K., Heidemann, Robert A., Modeling polyethylene-solvent mixtures with the Sanchez–Lacombe equation, *Fluid Phase Equilibria*, 183, 87-97, 2001.

Gauthier, D., Zerguerras, S., Flamant, G., Influence of the particle size distribution of powders on the velocities of minimum and complete fluidization, *Chemical Engineering Journal*, 74,181-196,1999.

Geankapolis, C. J., Transport Processes and Unit Operations, Prentice Hall PTR, New Jersey, 3<sup>a</sup> edição, 533 - 542 ,1993.

Gorval. E. G., Svejda, P., Mutsers, S. M. P., Sorption and Desorption of n-Alkanes in Polypropylene Polymerized in the Gas Phase, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 814-825, 2001.

Govoni et al., Process for preparing granular Polycarbonate, US PAT. 4,252,968, Montedison, 1981.

gPROMS v2.3.1 Introductory User Guide, Process Systems Enterprise, London, 2004.

gPROMS v2.3.1 Advanced User Guide, Process Systems Enterprise, London, 2004.

Grof, Z., Kosek,J., Marek, M., Principles of the Morphogenesis of Polyolefin Particles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 2389-2404, 2005.

Gross, J., Spuhl, O., Tumakaka, F., Sadowski, G., Modeling Copolymer Systems Using the Perturbed-Chain SAFT Equation of State *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 1266-1274, 2003.

Gross, J.; Sadowski, G., Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1244-1260, 2001.

Hager, J., Wimmerstedt, R., Whitaker, S., Steam drying a bed of porous spheres: Theory and experiment, *Chemical Engineering Science*, 55, 1675-1698, 2000.

Hedenqvist, M. S., Doghieri, F., The significance of the zero-concentration diffusivity value obtained from integral desorption data, *Polymer*, 43, 223-226, 2002.

Hedenqvist, M., Angelstok, A., Edsberg, L., Larsson, P. T., Gedde, U. W., Diffusion of small-molecule penetrants in polyethylene free volume and morphology , *Polymer*, 37, 2887-2902, 1996.

Hemmingsen, P. V., Phase Equilibria in Polyethylene Systems; Thesis, Department of Chemical Engineering Norwegian University of Science and Technology Trondheim, Norway, 2000

High, M. S., Danner, R. P., A Group-Equation of State for Polymer Solutions, *Fluid Phase Equilibria*, 53, 323, 1989.

Hindmarsh A. C., LSODE and LSODI, two new initial value ordinary differential equation solvers, *AC SIGNUM Newsletter*, 15, 10-11, 1980.

Hutchinson R.A., Ray W. H., Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis. VIII. Monomer sorption effects, *J. Applied Pol. Sci.*, 41, 51-81, 1990.

Hymore, K. Laguerie, C., Analysis and Modelling of the Operation of a Counterflow Multistage Fluidized Bed Adsorber for Drying Moist Air, *Chem. Eng. Process.*, 18, 255-267, 1984.

Incavo J. A., Jain, V., Qi, J. S., Krishnan, C., Determination of partition coefficients and residual solvents for polymer drying applications, *Chromatographia*, 1996.

Jarvis, R. B., Pantelides, C. C., DASOLV a differential-algebraic equation solver, technical report, Centre for Process Systems Engineering, Imperial College, 1992.

Jean, R.H., Eubanks, R.J., Jiang, P., Shih, L., Fluidization behavior of polymeric particles in gas-solid fluidized beds, *Chemical Engineering Science*, 47, 325-335, 1992.

Jiang, Y., Simulation and Optimization of Degassing Process for Removing Unpolymerized Monomers from Granular Polyethylene, presented at AspenWorld 2002 Washington D.C., 2002.

Kannan, C. S., Thomas, P. P., Varma, Y. B. G., Drying of Solids in Fluidized Beds, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 3060-3077, 1995.

Karlsson, O.J., Stubbs, J.M., Karlsson, L.E., Sundberg, D.C., Estimating diffusion coefficients for small molecules in polymers and polymer solutions, *Polymer* 42, 4915 – 4923, 2001.

Khare, N. P., Seavey, K. C., Liu, Y. A., Ramanathan, S., Lingard, S., Chen, C. C., Steady-State and Dynamic Modeling of Commercial Slurry High-Density Polyethylene (HDPE) Processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 5601-5618, 2002.

Kinzl, M., Luft, G., Adidharma, H., Radosz, M., SAFT Modeling of Inert-Gas Effects on the Cloud-Point Pressures in Ethylene Copolymerization Systems: Poly(ethylene-co-vinyl acetate) + Vinyl Acetate + Ethylene and Poly(ethylene-co-hexene-1) + Hexene-1 + Ethylene with Carbon Dioxide, Nitrogen, or n-Butane; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 541-546, 2000.

Kiparissides, C., Dimos, V., Boulouka, T., Anastasiadis, A., Chasiotis, A., Experimental and theoretical investigation of solubility and diffusion of ethylene in semicrystalline PE at elevated pressures and temperatures, *J. of Applied Polymer Science*, 87, 953-966, 2003.

Kittilsen, Pal, Mass Transport and Kinetic Phenomena in Catalytic Polymerization of Olefins, Doctor thesis, Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta, 2001.

Kong, X., Silveira, M. D. L. V., Zhao, L., Choi, P., A Pseudo Equation-of-State Approach for the Estimation of Solubility Parameters of Polyethylene by Inverse Gas Chromatography Macromolecules, 35, 8586-8590, 2002.

Kowalski, S.J., Toward a thermodynamics and mechanics of drying processes, Chemical Engineering Science, 55, 1289-1304, 2000.

Krenz, R. A., Laursen, T., Heidemann, R. A., The modified sanchez-lacombe equation of state for predicting cloud points of polyethylene + Hydrocarbon systems, AIChE 2003 Annual Meeting, San Francisco, CA, 2003.

Kunii, D., Levenspiel, O., Fluidization Engineering, 2<sup>nd</sup> edition, Butterworth-Heinemann, Boston, 1991.

Lann, J.M. Le, Sargousse, A., Peyrigain, P. S, Joulia, X., Dynamic Simulation Of Partial Differential Algebraic Systems : Application to some Chemical Engineering problems, ICL, 1998.

Lee, L.-S., Shih, R.-F., Ou, H.-J., Solubility of Ethylene in Mixtures of Toluene, Norbornene, and Cyclic Olefin Copolymer at Various Temperatures and Pressures, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 6977-6985, 2003.

Looi, A. Y, Golonka, K., Rhodes, M., Drying kinetics of single porous particles in superheated steam under pressure, Chemical Engineering Journal, 87, 329-338, 2002.

Louli, V., Tassios, D., Vapor-liquid equilibrium in polymer-solvent systems with a cubic equation of state, Fluid Phase Equilibria, 168, 165-182, 2000.

Lützow N., Tihminlioglu, A, Danner, R. P., Duda J. L., Haan, A. D., Warnier, G., Zielinski, J. M., Diffusion of toluene and n-heptane in polyethylenes of different crystallinity, Polymer, 40, 2797-2803, 1999.

Martin, C., McKenna, T. F., Particle morphology and transport phenomena in olefin polymerization, Chem.Eng. Journal, 87, 89-99, 2002.

Matthews, F. J., Fair, J. R., Barlow, J. W., Paul, D. R., Cozewith, C., Solvent Removal from Ethylene-Propylene Elastomers. 1. Determination of Diffusion Mechanism. Ind. Eng. Chem. Prod. Res Dev., 25, 58-64, 1986a.

Matthews, F. J., Fair, J. R., Barlow, J. W., Paul, D. R., Cozewith, C., Solvent Removal from Ethylene-Propylene Elastomers. 2. Modeling of Continuous Flow Stripping Vessels. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25, 65-68, 1986b.

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., 40, 3835-3842, 2001.

McKenna T. F., Solubility and crystallinity data for ethylene/polyethylene systems, *Eur. Polym. J. Vol.*, 34, 1255-1260, 1998.

McKenna, T. F., Soares, J. B. P., Single particle modeling for olefin polymerization on supported catalysts: A review and proposals for future developments, *Chem. Eng. Sci.*, 56, 3931-3949, 2001.

Meares, P., The influence of penetrant concentration on the diffusion and permeation of small molecules in polymers above  $T_g$ , *European Polymer Journal*, 29, 237-243, 1993.

Merrill, E. W., Thermodynamics Aspects of Devolatilization of Polymers. In: Albalak. R. J., *Polymer Devolatilization*, Marcel Dekker, NY, 1996.

Metha, P.S., An Overview of Devolatilizers, In: Albalak. R. J., *Polymer Devolatilization*, Marcel Dekker, NY, 1996.

Mohammadi, R. P., Mechanism of Bubble Formation During The Drying Of Polymer Films , PhD Thesis, The Pennsylvania State University, Department of Chemical Engineering, 2005.

Moore, S. J., Wanke, S. E., Solubility of ethylene, 1-butene and 1-hexene in polyethylenes, *Chem. Eng. Sci.*, 56, 4121–4129, 2001.

Morrissey, P., Vesely, D., Accurate measurement of diffusion rates of small molecules through polymers, *Polymer*, 41, 1865–1872, 2000.

Mulder, M.H., Solubility of ethylene, 1-butene and 1-hexene in polyethylenes. M.Sc. thesis, Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta. 1999.

Nath, S. K., Banaszak, B. J., Pablo, J. J. de, Simulation of Ternary Mixtures of Ethylene, 1-Hexene, and Polyethylene, *Macromolecules*, 34, 7841-7848, 2001.

Nath, S. K.; de Pablo, J. J., Solubility of Small Molecules and Their Mixtures in Polyethylene, *J. Phys. Chem. B.*, 103, 3539-3544, 1999.

Nauman, E. B., He, D. Q., Nonlinear diffusion and phase separation, *Chemical Engineering Science*, 56, 1999-2018, 2001.

Nauman, E. B., Savoca, J., An Engineering Approach to an Unsolved Problem in Multicomponent Diffusion, *AIChE Journal*, 47, 1016-1021, 2001.

Neway, B. , Hedenqvist, M.S., Mathot, V.B.F., Gedde, U.W., Free volume and transport properties of heterogeneous poly(ethylene-co-octene)s, *Polymer*, 42, 5307, 2001.

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 Equations of State *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 4481-4491, 1998.

Palamara, J. E., Davis, P. K., Suriyapraphadilok, U., Danner, R. P., Duda, J. L., Kitzhoffer, R. J., Zielinski, J. M., A Static Sorption Technique for Vapor Solubility Measurements, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 1557-1562, 2003.

Panayiotou, C., Vera, J. H., Statistical Thermodynamics of n-mer Fluids and their Mixtures, *Polymer Journal*, 14, 681, 1982.

Pauly, S., Permeability and Diffusion Data, In: Brandrup, J., Immergut, E.H., *Polymer Handbook*, JohnWiley & Sons, NY, 435-437, 1989.

Peacock, A. J., *Handbook of Polyethylene*, Marcel Dekker, NY, 2000.

Perry, R.H., Green, D.W., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill Book Company, NY, 1997.

Petzold L. R., A description of DASSL : a differential/algebraic system solver. In: *Proceedings IMACS World Congress, Montreal, Canada*, 65-68, 1982.

Pinto, M. R., Parâmetro de Solubilidade de Polímeros, Relatório Técnico, Departamento de Eng. Físico-Química, UNICAMP, 2004.

Price, P. E. Jr, Romdhane, I. H., Multicomponent Diffusion Theory and Its Applications to Polymer-Solvent Systems, *AIChE Journal*, 49, 309-322, 2003.

Prudnikov, N.A.; Brich, M.A.; Raptunovich, Ya.S., Numerical modeling of heat and mass transfer during the drying of granulated polymers in a packed bed, *J. of Eng. Phys.*, 59, 1591-1596, 1991.

Qi, J. S., Krishnan, C., Mathematical modeling of continuous cross-flow diffusion-controlled dryers, *Chem. Eng. Sci.*, 51, 4769-4780, 1996.

Quadri, G. P., Purification of Polymers from Solvents by Steam or Gas Stripping, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 2850-2863, 1998.

Ranz, W. E., Friction and transfer coefficients for single particles and packed beds, *Chemical Engineering Progress*, 48, 247-253, 1952.

Reis, R.A., Oliveira, J. V., Nobrega, R., Diffusion Coefficients In Polymer-Solvent Systems For Highly Concentrated Polymer Solutions, *Braz. J. Chem. Eng.*, 18, 2001.

Richardson, M. J., Flory, P. J., Jackson, J. B., Crystallization and Melting of Copolymers of Polymethylene. *Polymer*, 4, 221-236, 1963.

Sanchez, I. C., Lacombe, R. H., An elementary Molecular Theory of Classical Fluids. *Pure Fluids*, *Journal of Chemistry Physics*, 80, 2352, 1976.

Sato, Y., Fujiwara, K., Takikawa, T., Sumarno, S. T., Masuoka, H., Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide and nitrogen in polypropylene, high-density polyethylene, and polystyrene under high pressures and temperatures, *Fluid Phase Equilibria*, 162, 261-276, 1999.

Seland, J.G., Hafskjold, B., Measurements of diffusion in porous polyethylene powder using PFGSTE NMR, Magnetic Resonance Imaging, Chem. Eng. Sci., 16, 687-689, 1998.

Shain J., Doong, W. S., Winston Ho, Diffusion of hydrocarbons in polyethylene Ind. Eng. Chem. Res., 31, 1050-1060, 1992.

Solms, N. von, Michelsen, M. L., Kontogeorgis, G. M., Computational and Physical Performance of a Modified PC-SAFT Equation of State for Highly Asymmetric and Associating Mixtures, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 1098-1105, 2003.

Stark, B., Hoppe, H., Analysis of degassing silos, Plant Engineering, 3, 26-29, 2003.

Stern, S.A., Sampat, S.R., Kulkarni, S.S., Tests of a 'free-volume' model of gas permeation through polymer membranes, J. Polymer Sci. B Polymer Phys., 24, 2149-2166, 1986.

Valderrama, J. O.; The State of the Cubic Equations of State, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 1603-1618, 2003.

van Ballegooijen, W.G.E.; van Loon, A.M.; van der Zanden, A.J.J.; Modelling diffusion-limited drying behavior in a batch fluidized bed dryer, Drying Technology, 15, 837-855, 1997.

Villadsen J., M.L. Michelsen, Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1978.

Vrentas, J. S.; Duda, J. L. Diffusion in Polymers-Solvent Systems: I. Reexamination of the Free-Volume Theory. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 15, 403, 1977a.

Vrentas, J. S.; Duda, J. L. Diffusion in Polymers-Solvent Systems: 11. A Predictive Theory for the Dependence of Diffusion Coefficients on Temperature, Concentration, and Molecular Weight. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 15, 417, 1977b.

Vrentas, J. S., Vrentas, C. M., Predictive Methods for Self Diffusion and Mutual Diffusion Coefficients in Polymer-Solvent Systems, Eur. Poly. J., 34, 797, 1998.

Wang, D. F., Process and apparatus for removing unpolimerized gaseous monomers from olefin polymers, USPAT 5,688,910, Union Carbide, 1997.

Wen, C.Y., Yu, Y.H., A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity. AIChE Journal, 12, 610-612, 1966.

Williams, S. D., Removal of oligomers from substantially crystalline alpha-olefin polymers, EP 0 735 053 B1, Montell 1996.

Wimmerstedt, R., Hager, J., Steam drying - modelling and applications, *Drying Technology*, 14, 1099-1119, 1996.

Xie, L. Q., Measurement of solute diffusion in polymers by inverse gas chromatography using fused-silica open tubular columns, *Polymer, Chemical Engineering Science*, 34, 4579-4584, 1993.

Xie, T., McAuley, K. B., Hsu, J. C. C., Bacon, D. W., Gas Phase Ethylene Polymerization: Production Processes, Polymer Properties, and Reactor Modeling *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 449-479, 1994.

Yamamoto et al., Drying solid polymer apparatus, USPAT 5,799,41, Mitsui, 1998.

Yao, K. Z., McAuley, K.B, Simulation of continuous solid-phase polymerization of nylon 6,6 (II): process with moving bed level and changing particle properties, *Chem. Eng. Sci.*, 56, 5327-5342, 2001.

Yiagopoulos, A. , H. Yiannoulakis, V. Dimos, C. Kiparissides Heat and mass transfer phenomena during the early growth of a catalyst particle in gas-phase olefin polymerization: the effect of prepolymerization temperature and time, *Chemical Engineering Science*, 56, 3979–3995, 2001.

Yoon J. S, Kim K. L., Lee K. H., Maing, S. J., Diffusion coefficient and solubility of vinyl acetate molecules in poly(vinyl acetate) matrices, *European Polymer Journal*, 28, 713-716, 1992.

Yoon, J.S., Chung, C.Y., Lee I.H., Solubility and diffusion coefficient of gaseous ethylene and -olefin in ethylene/-olefin random copolymers, *European Polymer Journal*, 30, 1209-1214, 1994.

Yoon, J.S., Yoo, H.S., Kang, K.S., Solubility of alpha-olefins in linear low density polyethylenes, *Eur. Polym. J.*, 32, 1333-1336, 1996.

Zhong, C., Masuoka, H., A New Mixing Rule for Cubic Equations of State and Its Application to Vapor-Liquid Equilibria of Polymer Solutions, *Fluid Phase Equilib.*, 123, 59, 1996.

Zielinski, An alternative interpretation of polymer/solvent Jump size Units for free-volume Diffusion Models, *Macromol.*, 29, 6044-6047, 1996.

Zielinski, J. M., Hanley, B. F., Practical Friction-Based Approach to Modeling Multicomponent Diffusion, *AIChE Journal*, 45, 1-12, 1999.

Zielinsky, J. M., Duda, J. L., Solvent Diffusion in Polymeric Systems. In: Albalak. R. J., *Polymer Devolatilization*, Marcel Dekker, NY, 1996.