

Universidade Federal do Rio de Janeiro



Modelagem e simulação da reação de produção de polialfaolefinas

Alexandre Augusto Abreu Almeida

Gustavo Kusdra de Pinho

Projeto final de Curso

Orientadora

Heloísa Lajas Sanches

Rio de Janeiro, RJ

Agosto de 2017

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA REAÇÃO DE PRODUÇÃO DE POLIALFAOLEFINAS

Alexandre Augusto Abreu Almeida

Gustavo Kusdra de Pinho

Projeto final em Engenharia Química submetido ao Corpo Docente da Escola de Química,
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Andressa Nakao, D.Sc

Flávio Leite Loução Júnior, M.Sc

Marcellus Guedes Fernandes de Moraes, M.Sc

Orientado por:

Heloísa Lajas Sanches, D.Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Agosto de 2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Alexandre Augusto Abreu Almeida e Gustavo Kusdra de Pinho

Modelagem e simulação da reação de produção de polialfaolefinas /Alexandre Augusto Abreu Almeida e Gustavo Kusdra de Pinho; Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2017

xiii, 91 p.; il

Projeto final – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2017.

Orientadora: Heloísa Lajas Sanches

1. Modelagem 2. Polialfaolefinas 3. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ) 5.Heloísa Lajas Sanches I. Modelagem e simulação do mecanismo cinético catalisado por BF_3 para a síntese de polialfaolefinas em reatores industriais

Dedicatória:

“À Rosa Kusdra, Regina Kusdra, Lara Kusdra, Ivonne Pinho e ao prof. Marinho, que
contribuíram de forma ímpar na minha jornada mas há muito só a acompanham em
pensamento”
Gustavo Kusdra de Pinho

“À meu pai, que queria ter presenciado da minha passagem de aluno para Engenheiro,
mas o destino não permitiu.”
Alexandre Augusto Abreu Almeida

Citações:

“We are star-stuff. We are the Universe, made manifest, trying to figure itself out.”
Neil DeGrasse Tyson

“Je pense, donc je suis.”
René Descartes

“Every artist was first an amateur.”
- Ralph Waldo Emerson, em “Letters and Social Aims”

Agradecimentos

Todos que passaram por minha vida contribuíram de certa forma para a realização deste trabalho. Seria injusto tentar nomear todos aqueles que mereceriam estar aqui, pois certamente não haveria espaço ou eu esqueceria alguém. Não obstante, seria uma injustiça ainda maior não mencionar os três astros que me guiaram ao longo desses anos até este momento. Agradeço à minha família, sobretudo meu pai e meu irmão, aos meus mais variados, ecléticos e extensos círculos de amizade e aos inúmeros professores que tive, em especial à minha orientadora. Por fim, interprete a seu bel-prazer a seguinte equação como minha forma de reconhecimento anônimo g à contribuição das n pessoas que, em algum momento da minha caminhada, entre t_i e t'_i , tiveram cada uma a contribuição, única ou não, dada por $f_i(t)$ à minha vida:

$$g(t) = \sum_{i=0}^{n(t)} a_i(t) * \int_{t_i}^{t'_i} f_i(t) * dt$$

Para mim, ela é de uma beleza e um significado profundo, pois ao poeta cabe fazer com que na lata venha a caber o incabível.

Gustavo Kusdra de Pinho

Ao meu pai, que foi a pessoa mais incrível que tive em minha vida, infelizmente por menos tempo do que eu gostaria.

À minha família, que sempre me apoiou independente da situação.

Aos meus amigos, por todos os bons momentos e todas as discussões filosóficas.

À minha namorada, pelo amor e carinho que sempre me deu.

À professora Heloísa, que foi mais do que uma orientadora.

À organização EQ Hands On, que me mostrou o que é ser um engenheiro.

À Escola de Química, onde conheci pessoas incríveis.

Alexandre Augusto Abreu Almeida

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA REAÇÃO DE PRODUÇÃO DE POLIALFAOLEFINAS

Alexandre Augusto Abreu Almeida

Gustavo Kusdra de Pinho

Agosto, 2017

Orientadora: Heloísa Lajas Sanches, D. Sc.

Lubrificantes sintéticos são óleos produzidos por reação química, o que permite o controle de sua composição e, como consequência, os confere características únicas. Eles estão ganhando cada vez mais espaço no mercado devido às especificações mais rígidas e maior preocupação ambiental, gerando menor dependência dos óleos naturais. Dentre eles, as polialfaolefinas demonstram a maior versatilidade em áreas de aplicação devido às diversas propriedades essenciais para operações em condições operacionais severas como sua viscosidade que varia pouco com amplas faixas de temperatura. Por isso, o objetivo do trabalho é aprofundar o estudo da produção de polialfaolefinas, buscando validar um modelo matemático para a cinética da reação de oligomerização e um modelo para o calor da reação. O modelo cinético foi desenvolvido com base no mecanismo catiônico da reação considerado na literatura sendo depois ajustado para valores experimentais obtidos, permitindo a estimação de parâmetros cinéticos, enquanto o modelo para o calor da reação foi baseado na teoria de grupos, onde se usa cada grupo funcional na estrutura da molécula para estimar o mesmo, tendo sido comparado a sua eficácia quanto a valores experimentais para o caso do 1-deceno. Tanto em reator CSTR quanto em reator batelada, o modelo gerou um produto com predominância de dímeros em sua composição, o que não condiz com a pouca literatura disponível acerca do tema que afirma que os óleos base de polialfaolefinas são formados primordialmente por trímeros, enquanto o modelo de teoria de grupos se mostrou consistente.

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| 1. Introdução | 1 |
| 2. Revisão Bibliográfica | 3 |
| 2.1. Lubrificantes | 3 |
| 2.1.1. Definição de Lubrificantes | 3 |
| 2.1.2. Propriedades dos Lubrificantes | 5 |
| 2.1.3. Classificação dos Lubrificantes | 8 |
| 2.2. Polialfaolefinas (PAOs) | 10 |
| 2.2.1. Definição de Polialfaolefinas | 10 |
| 2.2.2. Aplicações e Mercado da Polialfaolefina | 12 |
| 2.2.3. Produção de Polialfaolefinas | 14 |
| 2.2.3.1. Reação de Oligomerização | 15 |
| 3. Metodologia | 18 |
| 3.1. Modelagem Matemática | 19 |
| 3.1.1. Reator CSTR | 19 |
| 3.1.1.1. Equações do CSTR | 19 |
| 3.1.1.2. Dimensionamento CSTR | 20 |
| 3.1.2. Reator Batelada | 21 |
| 3.1.2.1. Equações do Reator Batelada | 21 |
| 3.1.2.2. Dimensionamento do reator batelada | 22 |
| 3.1.3. Cinética da Reação | 23 |
| 3.1.3.1. Etapas da Reação | 24 |
| 3.1.3.2. Taxas de consumo e geração de cadeias | 26 |
| 3.1.3.3. Equações Cinéticas | 28 |
| 3.2. Estimação dos parâmetros cinéticos | 30 |
| 3.2.1. Dados Experimentais | 31 |
| 3.2.2. Parâmetros a serem determinados | 32 |
| 3.2.2.1. Modelo Matemático | 33 |
| 3.2.2.2. Sistema de equações para determinação das constantes | 36 |
| 3.3. Estimação do calor de reação | 37 |
| 3.3.1. Teoria de Grupos | 37 |
| 3.3.1.1. Estrutura dos Reagentes e Produtos | 38 |
| 3.3.1.2. Cálculo das Entalpias de Formação | 39 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3.1.3. Cálculo das Capacidades Caloríficas | 41 |
| 3.3.2. Calor de Reação | 44 |
| 4. Resultados e Discussão | 48 |
| 4.1. SIMULAÇÃO | 48 |
| 4.1.1. Simulação 1 | 49 |
| 4.1.1.1. CSTR | 49 |
| 4.1.1.2. Batelada | 52 |
| 4.1.2. Simulação 2 | 57 |
| 4.1.2.1. CSTR | 59 |
| 4.1.2.2. Batelada | 62 |
| 4.2. Avaliação do Modelo | 66 |
| 5. Conclusão | 71 |
| 6. Bibliografia | 73 |
| APÊNDICE A – Programa para cálculo das constantes cinéticas | 76 |
| APÊNDICE B – Programa para relações das constantes cinéticas | 77 |
| APÊNDICE C – Programa para simulação do reator CSTR | 78 |
| APÊNDICE D – Programa para simulação do reator batelada | 81 |
| APÊNDICE E – Programa para comparação da capacidade calorífica | 84 |
| APÊNDICE F – Programa estimação dos parâmetros da curva de $M(t)$ | 85 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1- Classificações de graus de viscosidade (adaptado de NORIA CORPORATION, 2001)..... | 9 |
| Figura 2 – Exemplo de PAO: Trímero de 1-deceno (adaptado de PIRRO e WESSOL, 2001)..... | 11 |
| Figura 3 - Limites de temperatura dos lubrificantes, adaptado de (PIRRO e WESSOL, 2001)..... | 12 |
| Figura 4 - Etapas da produção de PAO..... | 15 |
| Figura 5 - Complexos formados pelo BF₃ e o cocatalisador (adaptado de MARTY e ENGELHARD, 1985)..... | 16 |
| Figura 6 - Etapa de iniciação da oligomerização (adaptado de MARTY e ENGELHARD, 1985)..... | 16 |
| Figura 7 – Etapa de propagação da oligomerização (adaptado de MARTY e ENGELHARD, 1985)..... | 17 |
| Figura 8 – Etapa de terminação da oligomerização (adaptado de MARTY e ENGELHARD, 1985)..... | 17 |
| Figura 9 – Reação de formação do complexo catalítico | 24 |
| Figura 10 – Reação de iniciação da oligomerização..... | 25 |
| Figura 11 - Primeira reação de propagação da oligomerização..... | 25 |
| Figura 12 – Reação geral de propagação da oligomerização..... | 25 |
| Figura 13 – Reações de propagação da oligomerização | 25 |
| Figura 14 – Reação de transferência de uma cadeia viva para um monômero | 26 |
| Figura 15 – Reação de transferência de uma cadeia viva para o complexo aniônico...26 | |
| Figura 16 – Grupos presentes na estrutura dos alcenos produzidos | 39 |
| Figura 17 - Cp em função da temperatura, baseado em dados experimentais e baseado em estimativas | 43 |
| Figura 18 – Erro do cálculo estimado em função da temperatura | 44 |
| Figura 19 – Gráfico de conversão em função do volume para um reator CSTR..... | 50 |
| Figura 20 – Gráfico da concentração em função do volume de cada oligômero obtido em um reator CSTR | 51 |

| | |
|--|----|
| Figura 21 – Calor da reação em função da conversão de monômero em reator CSTR | 52 |
| Figura 22 – Curva de conversão de monômero em função do tempo em um reator batelada | 53 |
| Figura 23 – Curva de concentração em função do tempo de todos os oligômeros em um reator batelada | 54 |
| Figura 24 – Volume do reator batelada em função do tempo de reação para diversos valores do tempo de parada | 55 |
| Figura 25 – Curva de calor da reação em função da conversão de monômero em um reator batelada | 56 |
| Figura 26 – Curva de calor da reação em função do tempo em reator batelada | 57 |
| Figura 27 – Distribuição de oligômeros em função da temperatura (JAMES e DAIN, 1988) | 58 |
| Figura 28 – Curva de conversão de monômero em função do volume para um reator CSTR com constantes cinéticas modificadas | 59 |
| Figura 29 – Curva de concentração de cada oligômero produzido em função do volume em um reator CSTR com constantes cinéticas modificadas | 60 |
| Figura 30 – Curva de calor da reação em função da conversão de monômero em um reator CSTR com constantes cinéticas modificadas | 61 |
| Figura 31 – Curva de conversão de monômero em função do tempo para um reator batelada com constantes cinéticas modificadas | 62 |
| Figura 32 – Concentração dos oligômeros em função do tempo em um reator batelada com constantes cinéticas modificadas | 63 |
| Figura 33 – Volume do reator em função do tempo para um reator batelada com constantes cinéticas modificadas | 64 |
| Figura 34 – Calor de reação em função do tempo para um reator batelada com constantes cinéticas modificadas | 65 |
| Figura 35 – Calor de reação em função da conversão de monômero para um reator batelada com constantes cinéticas modificadas | 66 |
| Figura 36 – Distribuição de oligômeros como fração molar em função do tempo (SHUBKIN, BAYLERIAN e MALER, 1980) | 67 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Classificações em Grupos (adaptado de CARRETEIRO e BELMIRO, 2008)..... | 10 |
| Tabela 2 - Vantagens e desvantagens de cada lubrificante sintético (adaptado de HOPE, 2011)..... | 13 |
| Tabela 3 - Áreas de aplicação dos lubrificantes (adaptado de HOPE, 2011) | 13 |
| Tabela 4 – Dados experimentais (adaptado de MAKOTO, TATSUYA e TAKAYOSHI, 1998)..... | 31 |
| Tabela 5 – Resultados esperados (adaptado de MAKOTO, TATSUYA e TAKAYOSHI, 1998)..... | 32 |
| Tabela 6 - Contagem de grupos presentes nos alcenos e suas contribuições..... | 39 |
| Tabela 7 – Entalpia de formação molar para o estado líquido dos alcenos | 40 |
| Tabela 8 - Contribuição de grupos para o coeficiente da capacidade calorífica | 41 |
| Tabela 9 - Coeficientes dos polinômios de Cp para os alcenos | 42 |
| Tabela 10 – Comparação entre as simulações realizadas e os cenários experimentais utilizados..... | 67 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|-------------|---|
| PAO | Polialfaolefinas |
| t_{dias} | Dias de operação por ano |
| t_{op} | Horas de operação por ano |
| P | Produção anual de oligômeros |
| W | Vazão mássica de oligômeros |
| F | Vazão volumétrica de oligômeros |
| τ | Tempo espacial |
| V | Volume do reator |
| V_{total} | Volume da planta |
| C_{j0} | Concentração inicial da espécie j |
| X_j | Conversão da espécie j |
| t_b | Tempo de batelada |
| t_r | Tempo de reação em reator batelada |
| γ | Tempo de parada em reator batelada |
| K_{eq} | Constante de equilíbrio do complexo catalítico |
| C_0 | Concentração inicial de complexo catalítico |
| k_I | Constante cinética de iniciação |
| k_p | Constante cinética de propagação |
| k_t^M | Constante cinética de transferência para o monômero |
| k_t^A | Constante cinética de transferência para o ânion |
| $[j]$ | Concentração da espécie j |
| r_j | Taxa de consumo ou geração da espécie j |
| R_i | Cadeia viva de tamanho de cadeia i |

| | |
|----------------------|--|
| P_i | Cadeia morta de tamanho de cadeia i |
| M | Monômero |
| P_{BF_3} | Pressão parcial de BF_3 |
| x_c | Fração mássica de complexo catalítico |
| x_M | Fração mássica de monômero |
| m_M | Massa de monômero |
| MW_j | Massa molar da espécie j |
| $\Delta_f H_i^0$ | Contribuição aditiva do grupo i para entalpia padrão de formação |
| $\Delta_f H_{liq}^0$ | Entalpia padrão de formação no estado líquido |
| C_p | Capacidade Calorífica |
| $H_i^0(T_R)$ | Entalpia de formação da espécie i na temperatura T_R |
| ΔH_Q | Varição da entalpia com a temperatura |
| Q_i | Número de moles formados (ou reagidos) |

1. Introdução

Substâncias usadas como lubrificantes têm como principal função reduzir o atrito entre duas superfícies e diminuir o desgaste delas (BARTELS, BOCK, *et al.*, 2003), a lubrificação é usada pela humanidade desde o antigo Egito no transporte de pedras e estátuas e nos eixos das rodas de carruagens. (CARRETEIRO e BELMIRO, 2008). Os lubrificantes têm as mais diversas aplicações, desde motores de combustão interna a sistemas hidráulicos, e são necessárias até 10000 formulações diferentes para atender as características específicas de cada uma (BARTELS, BOCK, *et al.*, 2003)

Em sua maior parte, eles são obtidos de óleos derivados do petróleo, embora também possam ser derivados de fontes animais ou vegetais. Contudo, para atender de condições de operação mais severas em algumas indústrias, como a militar, desenvolveram-se formulações obtidas através da síntese química. Dentre elas, as mais utilizadas são as Polialfaolefinas (ou PAOs), que são oligômeros de olefinas formados principalmente por dímeros ou trímeros de 1-deceno (CARRETEIRO e BELMIRO, 2008)

Pesquisas indicavam no ano de 2003 que seria possível economizar até 0,4% do PIB dos países ocidentais se o entendimento da lubrificação fosse mais aplicado no uso de lubrificantes a diferentes processos (BARTELS, BOCK, *et al.*, 2003).

Em novembro de 2014, um estudo financiado pelo Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) e conduzido pelas empresas Bain & Company e Gas Energy (BAIN & COMPANY; GAS ENERGY, 2014) analisou o potencial de diversificação da indústria química brasileira. No relatório confeccionado, explorou-se a possibilidade de investimento na produção de PAO, em solo brasileiro, para uso como base em fluidos de perfuração. De acordo com o mesmo, essa oportunidade é pautada em:

- Alto potencial de crescimento da demanda interna por fluidos de perfuração;
- Necessidade do desenvolvimento de novas soluções tecnológicas para os desafios provenientes do pré-sal;
- Intensificação das exigências ambientais;
- Ausência de produção local de PAO.

Baseado nesta oportunidade buscou-se aprofundar a discussão a respeito das Polialfaolefinas, obtendo uma melhor compreensão de suas rotas químicas, dos processos envolvidos bem como dos equipamentos empregados.

O objetivo deste trabalho é tentar elucidar por meio de modelagem matemática todas as propriedades da reação de obtenção de Polialfaolefinas mais comumente usada, que é aquela catalisada por um complexo de BF_3 , assim como o seu comportamento em diferentes cenários e condições operacionais a partir da simulação de um reator CSTR e um batelada, ideais, isotérmicos e isobáricos.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Lubrificantes

2.1.1. Definição de Lubrificantes

Quando partes de um sistema apresentam movimento relativo entre si, tem-se um atrito entre elas, que é uma força mecânica que resiste ao movimento, o que causa perda de energia na forma de calor (energia térmica) e ruído (energia sonora), além de desgastar as peças. Lubrificantes são substâncias utilizadas para reduzir este atrito, o que acaba também diminuindo o desgaste das partes (PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A., 1999).

Sua ação se dá através da formação de uma fina película entre as partes, evitando um contato direto entre elas, o que não só reduz o atrito como acaba evitando o desgaste dos equipamentos. Ele também auxilia no controle de temperatura, na vedação dos componentes, no seu grau de limpeza e na proteção contra a corrosão e impurezas. Todas essas ações prolongam a vida útil do sistema (FARAH, 2013).

Os lubrificantes podem ser encontrados nos mais diversos estados físicos, como exemplo a grafita (um lubrificante sólido) e óleos de motor de carro (em geral, líquidos) (CARRETEIRO e BELMIRO, 2008). Não obstante, os mais presentes em nosso cotidiano são os lubrificantes líquidos, ordinariamente denominados óleos. Estes são compostos por um óleo base cujas propriedades físicas e químicas são melhoradas pela adição de diversos aditivos. Em geral, os óleos base constituem 70% a 99% do lubrificante final.

Historicamente, essas bases eram obtidas de fontes vegetais ou animais, mas foram sendo trocados por derivados do petróleo com o tempo. Atualmente, devido a preocupações ambientais, óleos vegetais estão voltando a ser utilizados devido a sua biodegradabilidade (PIRRO e WESSOL, 2001).

De acordo com suas origens, os óleos base podem ser (PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A., 1999):

- Minerais – obtidas a partir do refino do petróleo;

- Graxos – obtidos de origem animal ou vegetal;
- Compostos – Misturas de óleos minerais e graxos.
- Sintéticos – produzidas em indústrias;

A maioria dos óleos base atuais são óleos minerais, formulados em diferentes graus para atender as diferentes especificações que surgem das suas aplicações. Os óleos minerais podem conter uma diversidade de compostos químicos, pois são provenientes de diferentes óleos crus (petróleos extraídos de diferentes campos) que passam por diferentes operações de refino, como o craqueamento catalítico, hidrogenação e isomerização.

Compostos olefínicos e aromáticos presentes no Petróleo não são adequados para uso como lubrificante, sendo então os lubrificantes de origem mineral compostos primordialmente por compostos parafínicos ou naftênicos (CARRETEIRO e BELMIRO, 2008).

Dependendo da composição e das técnicas de refino empregadas, os óleos apresentam propriedades diferentes e são indicados para diferentes usos, mas apesar dos avanços tecnológicos no processo de refino, os óleos minerais consistem uma mistura de compostos a qual não é viável separar e por isso não conseguem atingir especificações técnicas mais severas necessárias para diversas aplicações atuais, como em turbinas de aviões, reatores nucleares ou até em máquinas utilizadas no espaço sideral.

Além disso, com o tempo de uso, esses compostos apresentam uma queda em seu desempenho, logo precisam ser substituídos frequentemente, podendo ocasionar danos às partes móveis dos sistemas em que se encontram, conseqüentemente muito resíduo é produzido.

Em cenários que exigem especificações técnicas e ambientais mais rigorosas os óleos sintéticos têm sido empregados em larga escala, puros ou em uma mistura com outros óleos base.

Por serem obtidos por reação química, sua composição pode ser mais controlada, desta forma eles apresentam propriedades únicas, mais adequadas a cada uso, o que lhes garantem uma boa performance, com excelente estabilidade térmica e oxidativa, além de uma vida útil mais longa, reduzindo o volume de resíduos associado aos óleos minerais (embora a um maior custo econômico). Os lubrificantes sintéticos mais utilizados nos Estados Unidos e na Europa são as polialfaolefinas (YADAV e DOSHI, 2002).

2.1.2. Propriedades dos Lubrificantes

Em teoria, qualquer fluido poderia atuar como um lubrificante. Entretanto, a qualidade de cada óleo depende de suas propriedades, que por sua vez dependem de sua composição química. Essas propriedades não só definem o quanto os óleos base reduzem o atrito, mas definem, também, o seu comportamento sob diferentes condições de operação. O mecanismo de redução do atrito é estudado pela Tribologia, a ciência que estuda o atrito, o desgaste e a lubrificação entre superfícies.

A um nível macroscópico, podemos dividir o atrito em: (i) atrito de deslizamento, e (ii) atrito de rolamento (BARTELS, BOCK, *et al.*, 2003). O atrito de deslizamento surge quando uma superfície desliza em contato com a outra. As imperfeições microscópicas nas superfícies sólidas geram uma tensão cisalhante devido à resistência de quebra das mesmas. Além disso, partes planas podem aderir uma à outra, situação chamada de solda a frio. O atrito de rolamento ocorre quando uma superfície rola sobre a outra, e é causado por uma ligeira deformação próxima ao ponto de contato.

O lubrificante forma um filme fino entre as duas superfícies, substituindo esses atritos pelo chamado “atrito fluido”, que são as forças internas do fluido que resistem ao escoamento, dependendo então das propriedades reológicas do mesmo. Na prática, a resistência ao movimento irá diminuir.

A segunda função dos lubrificantes é de reduzir o desgaste das peças. Existem diversos tipos de desgaste, como abrasão, corrosão, e erosão, mas todos podem ser entendidos em parte de forma semelhante ao atrito (o contato entre as imperfeições das duas superfícies, que é evitado pelo lubrificante) (CARRETEIRO e BELMIRO, 2008). Por esses motivos, a consistência do fluido e a sua viscosidade são essenciais para a lubrificação.

A única forma de comprovar a boa qualidade da performance de um lubrificante é vendo o seu desempenho no serviço em questão. Porém, podem-se usar diversas características físicas e químicas para controlar a uniformidade de um lote de produção (PIRRO e WESSOL, 2001).

A partir destas propriedades, é definida a especificação de um produto, que é o conjunto de faixas de tolerância das mesmas para uma dada aplicação, sendo analisadas em ensaios de laboratório simulando as condições de operação dos óleos (CARRETEIRO e

BELMIRO, 2008). As especificações dependem da operação desejada: como exemplo, as especificações de óleo para motor de carro não são as mesmas das de óleo para motor de avião, dado que diferentes propriedades são importantes para diferentes aplicações. Algumas das mais comuns são apresentadas abaixo:

Viscosidade

A viscosidade é a resistência de um fluido ao escoamento. Ela é medida pelo coeficiente de viscosidade η (também chamado viscosidade dinâmica), que é definido como:

$$\eta = \frac{F/A}{V/y}$$

Onde F é a força cisalhante, A é a área onde atua essa força, V é a velocidade que o fluido desenvolve e y é a altura do filme de fluido. Podemos também definir a viscosidade cinemática, dividindo η pela densidade ρ do fluido.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

A viscosidade cinemática é medida em *centi-stokes (cSt)*, que é equivalente a mm^2/s .

As viscosidades são medidas por aparelhos chamados viscosímetros, que podem ser de vários tipos como *Saybolt*, *Redwood*, *Engler* e *Ostwald*, alguns definidos em normas ASTM (*American Society for Testing and Materials*), e variam com a temperatura (CARRETEIRO e BELMIRO, 2008).

Índice de Viscosidade

O índice de viscosidade (IV) engloba o quanto a viscosidade do fluido varia com a temperatura em um único número e é definido com base em dois óleos padrões arbitrários com $IV = 0$ e $IV = 100$.

Quanto maior o Índice de viscosidade, menos a viscosidade varia com a temperatura, sendo que um IV entre 0 e 40 é considerado baixo, entre 40 e 80 é médio e entre 80 e 120 é considerado alto.

Para determinar o IV de um lubrificante, comparamos a sua curva de viscosidade em função da temperatura com a de outros dois óleos que tenham a mesma viscosidade a 100°C que o primeiro, mas com IVs conhecidos e igual a 0 e a 100. A fórmula utilizada é:

$$IV = \frac{L - U}{L - H} \times 100$$

Onde L é a viscosidade a 40°C do óleo com $IV=0$, U é a viscosidade a 40°C do óleo com $IV=100$ e H é a viscosidade a 40°C do óleo cujo IV queremos determinar. Existem tabelas da ASTM para determinação do IV com base nas viscosidades a 40°C e a 100°C (CARRETEIRO e BELMIRO, 2008).

Resíduo de Carbono e Cinzas

As cinzas de um óleo são a matéria inorgânica restante da queima completa do óleo. Para sua medida, elas podem depois ser tratadas com ácido sulfúrico e queimadas novamente, sendo chamadas cinzas sulfatadas.

O resíduo de carbono é o resíduo que sobra após a evaporação lenta do óleo, dando uma idéia de quanto carvão é deixado pelos lubrificantes em motores de combustão interna (CARRETEIRO e BELMIRO, 2008).

Grau API

O Grau API é uma medida da densidade dos óleos. Como esta densidade é muito pequena, ela é de difícil entendimento, sendo assim usado o Grau API que consiste de valores maiores e mais facilmente comparáveis.

É definido da seguinte forma:

$$API = \frac{141,5}{d_{60^{\circ}F}} - 131,5$$

Onde $d_{60^{\circ}F}$ é a densidade relativa do óleo a 60°F (aproximadamente 15,5°C), que é a razão entre a densidade do óleo e a densidade da água. Para o caso de óleos minerais, o Grau API também dá uma idéia da natureza do petróleo cru correspondente, sendo os compostos naftênicos de menor Grau API que os parafínicos (PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A., 1999).

Resistência à Oxidação e Resistência Térmica

A resistência à oxidação de um óleo é uma medida da sua estabilidade frente à oxidação em um meio rico em oxigênio, enquanto a sua resistência térmica é uma medida de sua estabilidade quando submetido à altas temperaturas em um meio pobre em oxigênio por um tempo prolongado (PIRRO e WESSOL, 2001).

Ponto de Fluidez

O ponto de fluidez é definido como a menor temperatura na qual o lubrificante ainda consegue escoar.

É importante para avaliar a performance de óleos com aplicações em operações de baixas temperaturas, como é o caso de compressores de refrigeração (CARRETEIRO e BELMIRO, 2008).

Índice de Acidez Total (IAT) e Índice de Basicidade Total (IBT)

O índice de acidez total é a quantidade de *KOH* necessária para neutralizar todo o ácido presente numa amostra, dando assim uma idéia da acidez da mesma.

O índice de basicidade total é a quantidade de ácido necessária para neutralizar toda a base presente numa amostra (CARRETEIRO e BELMIRO, 2008).

2.1.3. Classificação dos Lubrificantes

Dentre todas as propriedades dos lubrificantes, para a classificação dos óleos base são muito usadas a sua viscosidade, o seu índice de viscosidade, a sua natureza (o teor de saturados presente) e as suas impurezas (teor de enxofre).

De acordo com sua viscosidade eles são definidos em graus de viscosidade, que facilitam sua classificação de acordo com suas aplicações. São quatro as classificações de viscosidade utilizadas: Grau ISO, Grau AGMA, SAE Motor e SAE Engrenagens, cujas faixas de viscosidade se encontram na Figura 1.

O Grau ISO é usado para lubrificantes industriais de forma geral, enquanto o Grau AGMA é utilizado para engrenagens industriais, o SAE Motor é usado para óleos de motores automotivos e o SAE Engrenagens é específico para o eixo e o câmbio dos automóveis (BARTELS, BOCK, *et al.*, 2003).

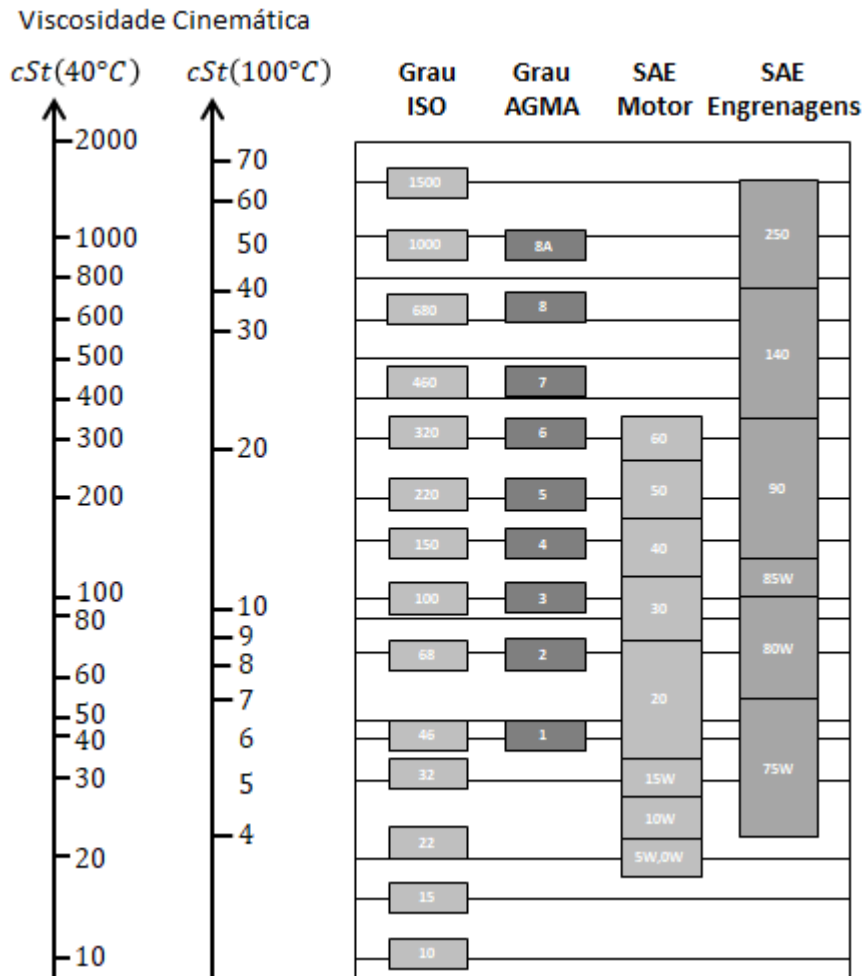


Figura 1- Classificações de graus de viscosidade (adaptado de NORIA CORPORATION, 2001)

Com base no índice de viscosidade, na natureza dos óleos base e nas impurezas presentes, o *American Petroleum Institute* (API) junto com a *Association Technique de L'Industrie Europeenne des Lubrifiants* (ATIEL) classificam-nos em cinco grupos, com o objetivo de criar um padrão para a especificação dos lubrificantes (CARRETEIRO e BELMIRO, 2008). As propriedades de cada grupo encontram-se discriminadas na Tabela 1.

| Classificação | Teor de Saturados (% m/m) | Teor de Enxofre (% m/m) | Índice de Viscosidade (IV) |
|------------------|---|----------------------------|-------------------------------|
| Grupo I | < 90% | > 0,03% | 80 < IV < 120 |
| Grupo II | > 90% | < 0,03% | 80 < IV < 120 |
| Grupo III | > 90% | < 0,03% | 120 < IV |
| Grupo IV | PoliAlfaOlefinas – PAO's | | |
| Grupo V | Todos os óleos que não são classificados em nenhum dos outros grupos. | | |

Tabela 1 – Classificações em Grupos (adaptado de CARRETEIRO e BELMIRO, 2008)

Criado na Europa existe também o “Grupo VI” que abriga as chamadas poliolefinasinternas (PIO) e cujo objetivo era simplificar os processos de aprovação desse óleo.

Melhorias no refino de petróleo também permitiram a obtenção dos óleos dos grupos I, II e III com maiores índices de viscosidade, criando informalmente no mercado as classificações “plus” para esses óleos com maior índice, que são os grupos I+, II+ e III+ (CARRETEIRO e BELMIRO, 2008).

2.2. Polialfaolefinas (PAOs)

2.2.1. Definição de Polialfaolefinas

Polialfaolefinas (PAOs) são substâncias de cadeia curta formadas por duas ou mais moléculas de olefinas lineares com uma insaturação no carbono α (α -olefinas lineares) que são posteriormente hidrogenadas, sendo então essencialmente hidrocarbonetos (CARRETEIRO e BELMIRO, 2008). As mais comuns são os oligômeros formados pelo 1-deceno, mas podem ser usadas quaisquer α -olefinas com seis a doze carbonos na cadeia (BARTELS, BOCK, *et al.*, 2003).

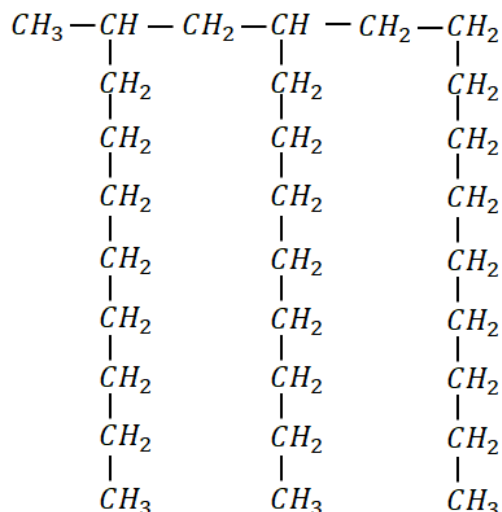


Figura 2 – Exemplo de PAO: Trímero de 1-deceno (adaptado de PIRRO e WESSOL, 2001)

As PAOs têm um baixo ponto de fluidez e altos índices de viscosidade ($IV > 135$), devido ao fato de não haver parafinas de cadeia longa em sua estrutura (CARRETEIRO e BELMIRO, 2008). Apresentam uma estreita faixa de temperatura de ebulição e são pouco voláteis para seu grau de viscosidade em comparação com óleos minerais, podendo ser aplicadas em amplas faixas de temperatura (BARTELS, BOCK, *et al.*, 2003).

Por conterem poucas impurezas como nitrogênio e enxofre, terem uma ótima estabilidade térmica, oxidativa e hidrolítica e serem pouco corrosivas, quase não geram depósitos de materiais de decomposição e apresentam vida útil mais longa (YADAV e DOSHI, 2002).

Embora tenham diversas vantagens, as PAOs também apresentam duas fortes desvantagens. A primeira é sua incapacidade de dissolver alguns aditivos, necessitando então ser misturado com outras bases (em geral ésteres) que lhe proporcionem essa capacidade. Somado a isso, elas possuem um altíssimo custo de produção em comparação aos óleos minerais, o que retardou o crescimento do seu mercado antes da década de 1990 (CARRETEIRO e BELMIRO, 2008), época a partir da qual ele cresceu muito devido à indústria automobilística (RAY, RAO e CHOUDARY, 2012).

2.2.2. Aplicações e Mercado da Polialfaolefina

Os óleos sintéticos são diversos, consistindo em substâncias como ésteres de organofosfatos, ésteres de silicatos, polímeros de metil-siloxano e de fenil-siloxano, poliglicóis e muitos outros. Contudo, as polialfaolefinas podem operar em uma faixa de temperaturas um pouco maior até em comparação com outros óleos sintéticos o que, em conjunto com todas as suas outras vantagens, acabam lhe conferindo uma faixa de aplicações muito maior, como pode ser visto na Figura 3 - Limites de temperatura dos lubrificantes, adaptado de , onde aparecem apenas os principais óleos sintéticos produzidos pela indústria.

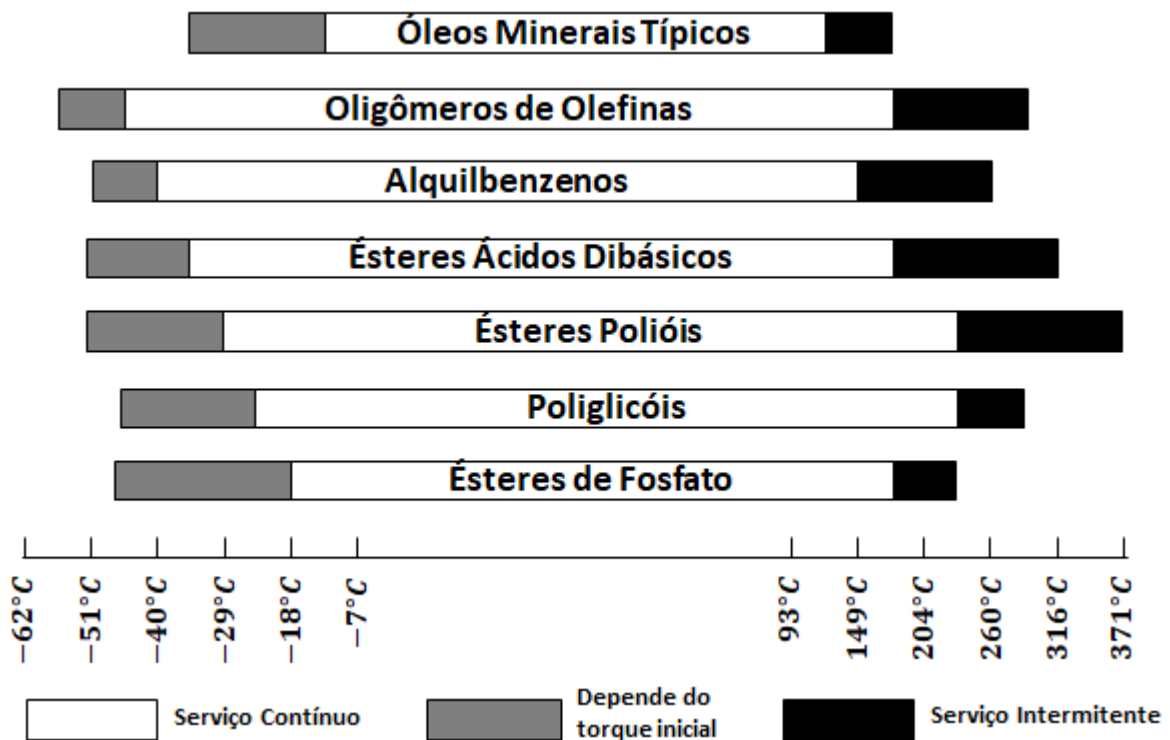


Figura 3 - Limites de temperatura dos lubrificantes, adaptado de (PIRRO e WESSOL, 2001)

A Tabela 2 mostra as principais características que conferem vantagens a cada tipo de lubrificante sintético e que conferem desvantagens, enquanto na Tabela 3 são apresentadas todas as áreas possíveis de aplicação de cada um.

| Lubrificante Sintético | Vantagens | Desvantagens |
|-----------------------------|--|---|
| Dialquilbenzeno | Bom comportamento à baixas temperaturas. | Alta volatilidade e baixa resistência à oxidação. |
| Polialfaolefina | Ampla faixa de temperatura. | Baixa solubilidade para aditivos. |
| Éster ácido dibásico | Bom em manter superfícies metálicas limpas. | Baixa resistência à hidrólise. |
| Éster de poliol | Alta resistência térmica e à oxidação. | Baixa resistência à hidrólise, baixo índice de viscosidade. |
| Polialquilenoglicol | Pode ser solúvel ou insolúvel em água, de acordo com a formulação. | Higroscópico e pouco compatível com óleos minerais. |
| Éster de fosfato | Resistência ao fogo | Baixo índice de viscosidade. |

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens de cada lubrificante sintético (adaptado de HOPE, 2011)

| Área de Aplicação | Óleo Mineral | Polialfa-olefinas | Polialquilenoglicol | Éster ácido dibásico | Éster de Poliol | Éster de Fosfato | Dialquilbenzeno |
|----------------------|--------------|-------------------|---------------------|----------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| Motor automotivo | Sim | Sim | | Sim | Sim | | |
| Engrenagens | Sim | Sim | | Sim | Sim | | |
| Ar condicionado | | Sim | Sim | | Sim | | |
| Fluido de freio | | | Sim | | | | |
| Graxas | Sim | Sim | | Sim | Sim | | |
| Compressores | Sim | Sim | Sim | Sim | Sim | Sim | Sim |
| Fluidos Hidráulicos | Sim | Sim | Sim | Sim | Sim | Sim | |
| Fluidos metalúrgicos | Sim | Sim | Sim | Sim | Sim | | |
| Têxtil | Sim | Sim | Sim | | | | |
| Grau alimentício | Sim | Sim | Sim | | Sim | | |
| Troca térmica | Sim | Sim | Sim | | Sim | | Sim |
| Transformador | Sim | Sim | | | | | Sim |
| Refrigeração | Sim | Sim | Sim | Sim | Sim | | Sim |

Tabela 3 - Áreas de aplicação dos lubrificantes (adaptado de HOPE, 2011)

Os lubrificantes à base de PAO tiveram um crescimento de mercado na década de 90, pois surgiam especificações cada vez mais restritas para o uso de óleos automotivos em

relação à volatilidade e a operações em baixas temperaturas, que eram cada vez mais difíceis de serem atingidas com óleos minerais convencionais (KNIFTON, SANDERSON e DAI, 1994), mas continuaram sendo amplamente utilizados em diversos setores, visto que também atendem muito bem a uma vasta gama de nichos operacionais, encontrando aplicações, por exemplo, em aviões comerciais e militares (PIRRO e WESSOL, 2001).

Como as PAOs possuem melhor estabilidade comparada a outros óleos base, além de gerar menos resíduos e menos impactos ao meio ambiente devido à sua vida útil mais longa, elas estão ganhando cada vez mais espaço no mercado frente aos lubrificantes minerais mesmo sendo mais caras. Contudo, recentemente as PAOs têm enfrentado cada vez mais competição dos lubrificantes do grupo III que são mais baratos, porém a demanda por PAO deve permanecer alta ao redor do mundo com um crescimento mundial em volume projetado de 2,5% ao ano (RAY, RAO e CHOUDARY, 2012).

2.2.3. Produção de Polialfaolefinas

As Polialfaolefinas são produzidas a partir de α -olefinas lineares que em sua maioria são produzidas por polimerização do etileno ou por craqueamento de produtos de Fischer-Tropsch (WANG, HAKIM, *et al.*, 2013). O processo se dá em três etapas principais, que são a reação de oligomerização, a hidrogenação e a destilação como se encontra na Figura 4.

Na primeira etapa, as olefinas sofrem uma reação de oligomerização (reação semelhante à polimerização, porém cujo produto apresenta tamanhos de cadeia muito menores) na presença de um catalisador ácido cuja escolha influencia na distribuição de pesos moleculares do produto (YADAV e DOSHI, 2002), sendo o catalisador recuperado logo em seguida.

Na segunda etapa, os oligômeros de olefinas são misturados com hidrogênio na presença de um segundo catalisador, onde elas sofrem uma reação de hidrogenação para diminuir seu teor de insaturações e aumentar sua estabilidade química.

A reação de oligomerização é incompleta (JAMES e DAIN, 1988) e por isso a terceira etapa do processo consiste em uma destilação que separa as PAOs obtidas dos monômeros

não reagidos que podem então ser recirculados. Em algumas fontes da literatura a separação de monômero é considerada como sendo realizada antes da hidrogenação.

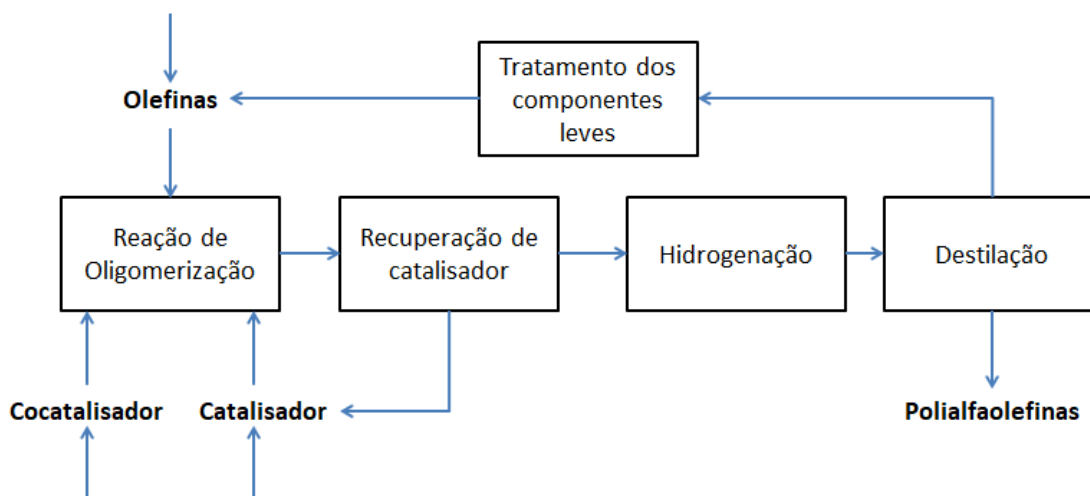


Figura 4 - Etapas da produção de PAO

2.2.3.1. Reação de Oligomerização

A oligomerização de α -olefinas é semelhante à sua polimerização, mas com um produto final que apresenta uma massa molecular muito menor, podendo ser realizada com diversos catalisadores e em diversas condições operacionais.

Atualmente os métodos mais utilizados envolvem o uso de ácidos de Lewis enquanto catalisadores, como o BF_3 e o $AlCl_3$, mas também é possível encontrar na literatura a reação com o uso de catalisadores do tipo Ziegler-Natta, metallocenos, líquidos iônicos e até por peróxido de hidrogênio (RAY, RAO e CHOUDARY, 2012). As rotas com ácidos de Lewis consistem num mecanismo de oligomerização catiônica (JAMES e DAIN, 1988) e a principal rota química empregada para a produção industrial de polialfaolefinas é a que utiliza BF_3 .

O BF_3 apresenta diversas vantagens com relação a outros catalisadores, como permitir um maior controle sobre a distribuição final de oligômeros, gerar uma alta conversão de monômero à baixa temperatura, não necessitar de um solvente, sua remoção do meio reacional ser um problema técnico mais fácil em comparação com os outros e o tempo de reação necessária para altas conversões de monômero ser mais baixo (JAMES e DAIN, 1988).

Contudo, os ácidos têm a desvantagem de serem corrosivos e muitas vezes poluentes, e por isso tem sido substituído com sucesso por alternativas, o que mostra a existência de um espaço amplo para o desenvolvimento de processos mais verdes (YADAV e DOSHI, 2002).

O processo utilizando o BF_3 necessita de um cocatalisador que seja doador de prótons como a água, moléculas de álcool ou até ácido carboxílico para formar um complexo catalítico (YADAV e DOSHI, 2002), pois o trifluoreto de boro puro não demonstra atividade catalítica. Depende do cocatalisador escolhido, diferentes complexos são formados, alguns dos quais são dados pela Figura 5.

| Natureza do Complexo | Modo de Ionização |
|----------------------|-----------------------|
| BF_3, H_2O | $H^+(BF_3OH)^-$ |
| BF_3, CH_3OH | $H^+(BF_3OCH_3)^-$ |
| BF_3, CH_3CO_2H | $H^+(BF_3CH_3CO_2)^-$ |

Figura 5 - Complexos formados pelo BF_3 e o cocatalisador (adaptado de MARTY e ENGELHARD, 1985)

A reação se processa em fase líquida e o sistema catalítico pode ser adicionado ao meio reacional de diferentes formas, em geral como um fluxo gasoso do ácido, mas também podendo ser pela adição de uma corrente lenta (contínua ou em alíquotas) da sua forma complexada, ou seja, do BF_3 já misturado com o cocatalisador. Além disso, é necessário saturar o meio reacional com o complexo para manter a força ácida do mesmo (MARTY e ENGELHARD, 1985).

Classicamente se considera que a reação segue um mecanismo de polimerização por carbocátion (SHUBKIN, BAYLERIAN e MALER, 1980).

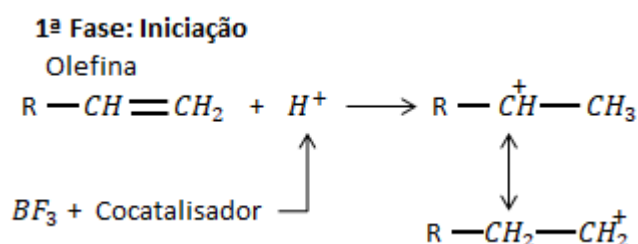


Figura 6 - Etapa de iniciação da oligomerização (adaptado de MARTY e ENGELHARD, 1985)

2ª Fase: Propagação

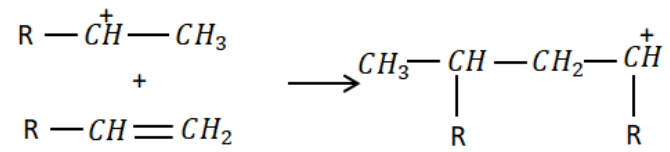


Figura 7 – Etapa de propagação da oligomerização (adaptado de MARTY e ENGELHARD, 1985)

3ª Fase: Terminação

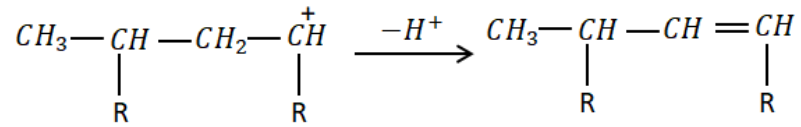


Figura 8 – Etapa de terminação da oligomerização (adaptado de MARTY e ENGELHARD, 1985)

3. Metodologia

No presente trabalho, buscou-se simular dois reatores para a etapa de oligomerização da produção de polialfaolefinas com o intuito de analisar o desempenho do modelo quando comparado com dados reais e de dimensionar o reator.

Em um primeiro momento, a rota química escolhida foi a oligomerização do 1-deceno catalisada por BF_3 em conjunto com n-butanol como cocatalisador, pelo motivo de essa ser a mais utilizada industrialmente para obtenção do óleo base de PAO, enquanto o cocatalisador foi escolhido para corresponder à patente de número EP0497206 (MAKOTO, TATSUYA e TAKAYOSHI, 1998), fonte dos dados experimentais utilizados ao longo do trabalho.

Quanto ao tipo de reator a ser analisado, para ser o mais geral possível escolheu-se fazer um estudo tanto de um reator do tipo CSTR quanto do tipo Batelada, pois os dois aparecem na literatura como sendo usados industrialmente (JAMES e DAIN, 1988). Ambos são considerados isotérmicos (a uma temperatura de $20^\circ C$) e o reator CSTR se encontrar no estado estacionário. Nessa temperatura, a reação ocorre em meio líquido, o que é razoável visto que as temperaturas de fusão e de ebulição do 1-deceno são $-66,3^\circ C$ e $170,56^\circ C$ respectivamente (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION).

A produção diária para o dimensionamento dos reatores foi escolhida com base no relatório financiado pelo BNDES (BAIN & COMPANY; GAS ENERGY, 2014), que oferece como resultado qual seria a capacidade anual econômica para uma possível planta de produção brasileira.

Segundo o estudo, o reator em questão deveria produzir 30.000 toneladas de PAO ao ano, mas é necessário definir quantas horas ele operaria anualmente com a finalidade de obter sua vazão volumétrica de produto. Isso depende de inúmeros fatores tais como: tempo de campanha da planta, sazonalidade da demanda do produto, duração dos *shutdowns* planejados e qualidade da manutenção preventiva, entre outros.

Todos os fatores que influenciam na produção da planta foram simplificados, e assim considera-se que a planta opera 24h por dia com um tempo de campanha de cerca de 3 anos. Nesse período, há um *shutdown* para manutenção cuja duração foi definida arbitrariamente

como 6 semanas. Sendo assim, o número de dias e o número de horas por ano que a planta opera, na média, pode ser calculado pelas equações (1) e (2).

$$t_{dias} = \frac{3 \cdot 365 \text{ Dias} - 6 \cdot 7 \text{ Dias}}{3 \text{ Anos}} = 351 \text{ Dias/Ano} \quad (1)$$

$$t_{op} = 351 \text{ Dias/Ano} * 24 \text{ hrs/Dia} = 8424 \text{ hrs/Ano} \quad (2)$$

A produção anual de oligômeros é $P = 30.000 \text{ ton/Ano}$, sendo sua vazão mássica de produto dada pela equação (3).

$$W = \frac{P}{t_{op}} = \frac{30.000 \text{ ton}}{\text{Ano}} \cdot \frac{1.000 \text{ kg}}{\text{ton}} \cdot \frac{\text{Ano}}{8424 \text{ Horas}} \cdot \frac{h}{3600 \text{ s}} = 0,9892 \text{ kg/s} \quad (3)$$

Supondo que a reação se processa a volume constante, pode-se aproximar a densidade do produto pela do reagente e com isso usar a densidade do 1-deceno a 20°C (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION) para calcular a vazão volumétrica do sistema com a equação (4).

$$F = \frac{0,9892 \text{ kg/s}}{741 \text{ kg/m}^3} = 1,335 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s} \quad (4)$$

3.1. Modelagem Matemática

3.1.1. Reator CSTR

3.1.1.1. Equações do CSTR

O balanço de massa global do reator é descrito pela equação (5).

$$\frac{dM}{dt} = \dot{M}_{in} - \dot{M}_{out} \quad (5)$$

O balanço de massa por componente é dado pela equação (6).

$$F_{in}C_{j,in}MW_j - F_{out}C_{j,out}MW_j + MW_j \cdot V \cdot r_j = \frac{d(VC_jMW_j)}{dt} \quad (6)$$

Na equação (6), F é a vazão volumar, C_j é a concentração molar de j em cada corrente, MW_j é a massa molar de j , r_j é a taxa de consumo e/ou geração de j (dentro da qual inclui-se o sinal correspondente, positivo se gerado e negativo se consumido) e V é o volume do reator, que é constante.

Consideram-se as seguintes hipóteses:

- Estado estacionário.
- Reação em meio líquido.
- Densidades da corrente de entrada e de saída aproximadamente iguais.

Estas considerações implicam na equação (7) (SCHMAL, 2013).

$$V = \frac{F(C_{j,in} - C_{j,out})}{-r_j} \quad (7)$$

No caso do monômero (1-deceno), representado por M , podemos escrever a equação (7) em função de sua conversão X_M , resultando na equação (8).

$$\frac{V}{F} = \tau = \frac{C_{M0}X_M}{-r_M} \quad (8)$$

O tempo espacial é denotado τ , e representa o tempo gasto por elementos de fluido para atravessarem o volume do reator tendo conversão final X_M . A conversão e a taxa de consumo do monômero são avaliadas na saída do reator.

3.1.1.2. Dimensionamento CSTR

A equação (9) define o tempo de residência médio do reator, que nas condições do modelo é igual ao tempo espacial (SCHMAL, 2013).

$$\bar{t} = \frac{V_{reator}}{F_{saída}} = \frac{V}{F} \quad (9)$$

Sendo assim, para calcular o volume do reator, basta multiplicar o tempo espacial pela vazão de saída, equação (10).

$$V = F \cdot \bar{t} \quad (10)$$

3.1.2. Reator Batelada

3.1.2.1. Equações do Reator Batelada

Assim como no reator CSTR, no reator batelada o balanço de massa global é descrito pela equação (5). Não havendo correntes de entrada nem de saída, e considerando a reação em fase líquida, o volume reacional vai ser constante ao longo da operação, e pode-se escrever o balanço de massa por componente em base molar.

$$F_{i,j} - F_{o,j} + \iiint r_j dV = \frac{dN_j}{dt} \quad (11)$$

Onde, para o componente j, $F_{i,j}$ é a vazão molar de entrada, $F_{o,j}$ a vazão molar de saída, $\iiint r_j dV$ a taxa de formação ou consumo e $\frac{dN_j}{dt}$ a taxa de acúmulo. Além das hipóteses mencionadas anteriormente, considera-se também que o reator batelada é de mistura perfeita, sendo totalmente homogêneo, o que significa que r_j não varia espacialmente.

O resultado final é dado pela equação (12) (FOGLER, 2010).

$$\frac{dC_j}{dt} = r_j \quad (12)$$

Como em geral r_j varia com a concentração C_j , a equação (12) consiste em uma equação diferencial cuja solução é a curva de C_j em função do tempo. Integrando explicitamente em ambos os lados obtém-se a equação (13).

$$\int_{C_{j0}}^{C_j} \frac{dC_j}{r_j} = t \quad (13)$$

Para o monômero, pode-se fazer uma mudança de variável da concentração para a conversão, o que resulta na equação (14), que representa o tempo necessário para obter uma conversão específica X_M do monômero.

$$t = \int_0^{X_M} \frac{C_{M0} dX'_M}{-r_j} \quad (14)$$

3.1.2.2. Dimensionamento do reator batelada

A fim de dimensionar um reator batelada, é necessário conhecer seu tempo de operação. O tempo de cada batelada é dado pelo tempo de reação t_r e pelo tempo que o reator fica parado entre duas bateladas, t_0 . O tempo total é dado pela equação (15).

$$t_b = t_r + \gamma \quad (15)$$

Além disso, o tempo para um ciclo inteiro pode ser dividido em duas etapas:

- I. Etapa reacional, de duração t_r , que depende da conversão final desejada de monômero X_M .
- II. Etapa de parada, de duração γ , que depende da operação da planta e consiste no esvaziamento do reator, sua limpeza e no seu preparo para a batelada seguinte.

Considerando m reatores batelada em paralelo, cada um com uma capacidade de produzir uma massa B ao longo de uma batelada de tempo t_b , a capacidade de operação da planta vai ser dada pela equação (16) (SCHMAL, 2013).

$$W = m \cdot \frac{B}{t_b} \quad (16)$$

Com a capacidade mássica de cada reator por tempo, é possível calcular seu volume. Seja a concentração de cada produto no fim da reação C_j e o volume de cada reator V . Nesse caso, a produção B de produto por batelada vai ser dada pela equação (17).

$$B = V \cdot \sum_{j=1}^n C_j \cdot MW_j \quad (17)$$

Substituindo na equação (16), é possível encontrar uma expressão para o volume de cada reator, equação (18), sendo o volume total instalado na planta dado pela equação (19).

$$V = \frac{W \cdot t_b}{m \cdot \sum_{j=1}^n C_j \cdot MW_j} \quad (18)$$

$$V_{total} = m \cdot V = \frac{W \cdot t_b}{\sum_{j=1}^n C_j \cdot MW_j} \quad (19)$$

3.1.3. Cinética da Reação

Classicamente, a reação de oligomerização do 1-deceno é considerada como uma oligomerização catiônica, e assim consiste nas etapas seguintes, cujas reações são consideradas elementares:

- Iniciação
- Propagação
- Terminação e Transferência

O mecanismo da reação não é completamente bem compreendido, e essas reações citadas não dão conta do surgimento de algumas espécies que aparecem no meio reacional (SHUBKIN, BAYLERIAN e MALER, 1980).

No modelo em questão, reações de transferência para impurezas ou para o solvente foram consideradas desprezíveis, e a reação de terminação é a reação de transferência de próton para o ânion do catalisador.

Nas equações, será usada a seguinte nomenclatura para as espécies no meio reacional (SANCHES, 2007):

- Cadeias vivas – cadeias de intermediários da reação, que ainda estão sujeitos à novas reações. Sua notação será R_i , onde i representa o número de monômeros em sua cadeia.
- Cadeias mortas – cadeias de polímeros resultantes, que não estão mais sujeitos à novas reações. Sua notação será P_i , onde i representa o número de monômeros em sua cadeia.

A concentração de uma espécie j qualquer será representada pela notação daquela espécie entre colchetes, $[j]$. Para as taxas globais de consumo ou geração de uma espécie, será usada a letra r_j (em minúsculo).

Uma hipótese usada ao longo de toda a dedução da cinética de reação é a hipótese de estado pseudo-estacionário, que diz que toda espécie intermediária produzida é consumida, ou seja, sua concentração não varia com o tempo. Essa hipótese é desnecessária no caso da reação no CSTR, onde vale a hipótese mais forte de estado estacionário.

3.1.3.1. Etapas da Reação

Iniciação

Inicialmente o catalisador BF_3 forma um complexo com o cocatalisador, que neste trabalho supõe-se ser o n-butanol, numa reação reversível, logo em equilíbrio.

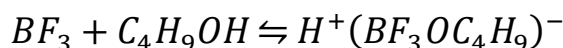


Figura 9 – Reação de formação do complexo catalítico

$$K_{eq} = \frac{[H^+(BF_3OC_4H_9)^-]}{[BF_3][C_4H_9OH]} \quad (20)$$

Para facilitar a notação, define-se a variável C_0 dada pela concentração do complexo catalítico.



Esse complexo então reage com um monômero de 1-deceno, formando a primeira cadeia viva, um carbocátion, de acordo com a Figura 10.

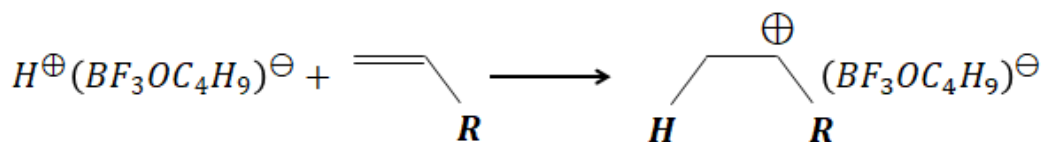


Figura 10 – Reação de iniciação da oligomerização

Chamando o monômero de M , a velocidade com que essa reação vai ocorrer pode ser descrita pela lei da ação das massas de acordo com a equação (22).

$$v_i = k_i C_0 [M] \quad (22)$$

Propagação

Na propagação, o carbocátion reage com um novo monômero, formando um oligômero com maior cadeia.

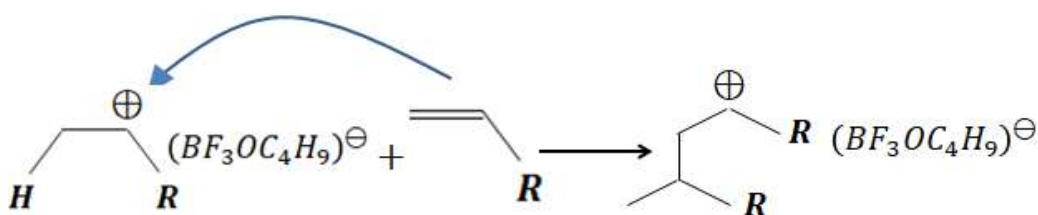


Figura 11 - Primeira reação de propagação da oligomerização

De forma geral, as reações podem ser descritas pela Figura 12.

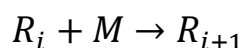


Figura 12 – Reação geral de propagação da oligomerização

Que vai se propagar para cadeias vivas cada vez maiores, como demonstra a Figura 13.

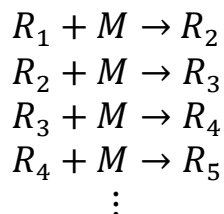


Figura 13 – Reações de propagação da oligomerização

A velocidade de cada reação vai ser dada pela equação (23).

$$v_{p,i} = k_p [R_i^+ (BF_3 OC_4H_9)^-] [M] = k_p [R_i] [M] \quad (23)$$

Terminação e Transferência

As cadeias vivas, além de aumentarem sua cadeia, podem sofrer transferência de seu próton para um monômero, formando uma cadeia morta de oligômero e uma cadeia viva composta por um único monômero como na Figura 14.

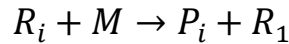


Figura 14 – Reação de transferência de uma cadeia viva para um monômero

A velocidade dessa reação é dada pela equação (24).

$$v_t^M = k_t^M [R_i^+ (BF_3 OC_4H_9)^-] [M] = k_t^M [R_i] [M] \quad (24)$$

Por fim, a cadeia viva pode sofrer transferência do próton para o complexo aniônico formado na iniciação de acordo com a Figura 15.

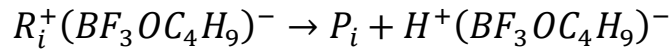


Figura 15 – Reação de transferência de uma cadeia viva para o complexo aniônico.

A sua velocidade depende das concentrações das substâncias de acordo com a equação (25).

$$v_t^A = k_t^A [R_i^+ (BF_3 OC_4H_9)^-] = k_t^A [R_i] \quad (25)$$

Foi considerado que essa reação terminaria a oligomerização, pois consome as cadeias vivas para gerar apenas cadeias mortas.

3.1.3.2. Taxas de consumo e geração de cadeias

Cada uma das reações do modelo consome algumas espécies e gera outras. Porém, para deduzir a taxa de consumo ou de geração total de cada espécie, é preciso somar todas as velocidades das reações nas quais aquela espécie está envolvida.

- ***Espécie R₁***

O carbocátion inicial é produzido na etapa de iniciação, consumido em uma reação de propagação e gerado novamente nas reações de transferência para o monômero.

Como ele é gerado em todas as reações de transferência para o monômero, somam-se todas elas em sua taxa global, resultando na equação (26).

$$r_{R_1} = k_I C_0 [M] + \sum_{i=2}^n k_t^M [R_i] [M] - k_p [R_1] [M] \quad (26)$$

O somatório é feito de $i = 2$ a $i = n$, pois não faria sentido considerar a transferência do próton de R_1 pra M (seria uma reação redundante). No somatório é possível somar e subtrair um termo $k_t^M [R_1] [M]$ (equação (27))para escrever a taxa global em função da soma de todas as concentrações de cadeias vivas e da concentração de R_1 .

$$\sum_{i=2}^n k_t^M [R_i] [M] = \sum_{i=1}^n k_t^M [R_i] [M] - k_t^M [R_1] [M] = k_t^M [M] \left(\sum_{i=1}^n [R_i] - [R_1] \right) \quad (27)$$

O somatório de todas as cadeias vivas é definido como R_T (equação (28))

$$\sum_{i=1}^n [R_i] = R_T \quad (28)$$

Usando a hipótese de estado pseudo-estacionário, a taxa r_{R_1} pode ser zerada, e após algumas manipulações o resultado final é a equação (29).

$$[R_1] = \frac{k_I C_0 [M] + k_t^M [M] R_T}{k_t^M [M] + k_p [M]} = \frac{k_I C_0 + k_t^M R_T}{k_t^M + k_p} \quad (29)$$

- **Espécies $R_i, i \neq 1$**

Para as cadeias vivas com mais de um monômero em sua composição, elas não são afetadas pela reação de iniciação, e só são produzidas pela reação de propagação de R_{i-1} pra R_i e são consumidas pela reação de propagação de R_i pra R_{i+1} , pela reação de transferência do seu próton para o monômero e na transferência para o ânion.

A taxa global de cada espécie R_i vai ser dada pela equação (30).

$$r_{R_i} = k_p[R_{i-1}][M] - k_p[R_i][M] - k_t^M[R_i][M] - k_t^A[R_i] \quad (30)$$

Como R_i é uma espécie intermediária, vale a hipótese de estado pseudo-estacionário que implica em $r_{R_i} = 0$. Substituindo na equação (30), obtém-se a equação (31).

$$[R_i] = \frac{k_p[R_{i-1}][M]}{k_p[M] + k_t^M[M] + k_t^A} \quad (31)$$

- **Espécies P_i , $i \neq 1$**

As cadeias mortas são geradas apenas nas duas reações de transferência, e não são consumidas em nenhuma outra, dando a taxa global da equação (32).

$$r_{P_i} = k_t^M[R_i][M] + k_t^A[R_i] = [R_i](k_t^M[M] + k_t^A) \quad (32)$$

- **Espécie M**

O monômero é consumido na iniciação, em todas as reações de propagação e em todas as transferências de um próton das cadeias vivas para si. Sua taxa global é dada pela equação (33).

$$r_M = -k_I C_0[M] - \sum_{i=1}^n k_p[M][R_i] - \sum_{i=2}^n k_t^M[M][R_i] \quad (33)$$

Usando a equação (27), pode-se transformar o somatório nas reações de transferência para o monômero em um termo dependente apenas de R_1 e R_T (equação (34)).

$$r_M = k_t^M[M][R_1] - k_I C_0[M] - (k_p + k_t^M)[M]R_T \quad (34)$$

3.1.3.3. Equações Cinéticas

As taxas globais de cada espécie presente no meio reacional podem ser manipuladas algebricamente a fim de encontrar uma expressão fechada para r_M e para r_{P_i} que não dependa

da concentração das cadeias vivas presentes. A equação (31), escrita abaixo, pode ser reescrita na forma da equação (35).

$$[R_i] = \frac{k_p [R_{i-1}] [M]}{k_p [M] + k_t^M [M] + k_t^A} \quad (31)$$

$$[R_i] = \alpha [R_{i-1}] \quad (35)$$

Onde o termo α é definido pela equação (36).

$$\alpha = \frac{k_p [M]}{k_p [M] + k_t^M [M] + k_t^A} \quad (36)$$

Nota-se que a concentração das cadeias vivas consiste numa progressão geométrica de razão α e termo inicial R_1 . Como a reação, em teoria, pode ocorrer até qualquer tamanho de cadeia, o somatório de todas essas espécies deve ser feito de 1 até infinito. Usando a fórmula do somatório de uma progressão geométrica infinita, chega-se no resultado dado da equação (37).

$$R_T = \sum_{i=1}^{\infty} [R_i] = \sum_{i=1}^{\infty} \alpha^{i-1} [R_1] = \frac{[R_1]}{1 - \alpha} \quad (37)$$

A concentração de monômero é sempre positiva, assim como todas as constantes cinéticas, e por isso a razão α é sempre menor que 1, o que garante a convergência desse somatório.

Substituindo este resultado na expressão para a concentração de R_1 obtém-se a equação (38).

$$[R_1] = \frac{k_I C_0 + k_t^M \frac{[R_1]}{1 - \alpha}}{k_t^M + k_p} = \frac{k_I C_0}{k_t^M + k_p - \frac{k_t^M}{1 - \alpha}} \quad (38)$$

Ao abrir o termo α e manipular a equação, depois de muito trabalho chega-se na equação (39).

$$[R_1] = \frac{k_I C_0 \cdot (k_t^M [M] + k_t^A)}{k_p k_t^A} \quad (39)$$

Tem-se então $[R_1]$ em função de $[M]$ e R_T em função de $[R_1]$, o que garante que as taxas globais estejam todas em função da concentração de monômero. A taxa r_M pode ainda ser manipulada, abrindo os termos α e $[R_1]$ para obter uma forma explícita da função.

As taxas para todas as cadeias mortas e para o monômero são dadas pelas equações (40) e (41).

$$r_{P_i} = \alpha^{i-1} [R_1] (k_t^M [M] + k_t^A) \quad (40)$$

$$r_M = \frac{(k_p + 2k_t^M) C_0 k_I [M]^2}{k_t^A} - 2k_I C_0 [M] \quad (41)$$

Equações Finais

A cinética da reação será dada então pelas equações (36), (39), (40) e (41).

$$\alpha = \frac{k_p [M]}{k_p [M] + k_t^M [M] + k_t^A} \quad (36)$$

$$[R_1] = \frac{k_I C_0 \cdot (k_t^M [M] + k_t^A)}{k_p k_t^A} \quad (39)$$

$$r_{P_i} = \alpha^{i-1} [R_1] (k_t^M [M] + k_t^A) \quad (40)$$

$$r_M = \frac{(k_p + 2k_t^M) C_0 k_I [M]^2}{k_t^A} - 2k_I C_0 [M] \quad (41)$$

3.2. Estimação dos parâmetros cinéticos

De posse das equações da cinética, pode-se então simular a reação usando as constantes cinéticas.

Embora o processo de produção de PAO seja bem descrito qualitativamente na literatura, dados cinéticos a seu respeito são escassos para a catálise com BF_3 , não sendo possível encontrar nenhum trabalho que determine as constantes da reação. Desta forma, a fim de estimar as constantes do modelo proposto, tentou-se adequá-lo aos dados experimentais encontrados na literatura.

3.2.1. Dados Experimentais

Após uma extensa pesquisa, a patente de número EP0497206 (MAKOTO, TATSUYA e TAKAYOSHI, 1998) que diz respeito a oligomerização de 1-deceno catalisada por BF_3 com n-butanol como cocatalisador em um reator batelada foi escolhida como base, visto que ela é a única fonte encontrada que descreve com riqueza de detalhes medidas experimentais a respeito da conversão do monômero em função do tempo de reação e da concentração do complexo BF_3/n -butanol.

A patente descreve nove cenários, contudo um deles apresentou um desvio muito maior que os outros para a estimação dos parâmetros cinéticos e foi descartado. Os oito casos utilizados para a estimação das constantes cinéticas e suas condições de operação são dadas na Tabela 4.

| Cenários | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Cocatalisador (mol / 100 mol de 1-deceno) | 1,68 | 1,68 | 1,68 | 1,68 | 1,68 | 1,68 | 1,68 | 1,68 |
| Pressão Parcial de BF_3 (kgf/cm ²) | 0,5 | 0,5 | 1 | 1 | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,1 |
| Temperatura (°C) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Tempo (h) | 1 | 8 | 1 | 2 | 1 | 8 | 1 | 4 |
| Conversão de Monômero (%) | 52,8 | 99,9 | 87,3 | 98,6 | 35,7 | 89,2 | 24,9 | 53,2 |

Tabela 4 – Dados experimentais (adaptado de MAKOTO, TATSUYA e TAKAYOSHI, 1998)

A Tabela 5 mostra os resultados esperados em cada um dos casos de acordo com a patente. A composição do oligômero em percentagem é dada pelos valores em C20 (percentagem de dímero), C30 (percentagem de trímero) e C40+(percentagem de tetramero e oligômeros de cadeia maior), e o rendimento de oligômeros é considerado para todos aqueles tão grande quanto os trímeros ou maiores.

| Cenários | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| C20 | 4,6 | 1,1 | 2,7 | 1,3 | 11,8 | 3,5 | 11,1 | 5,5 |
| C30 | 57 | 37,9 | 50,3 | 39,3 | 66 | 58,5 | 68,3 | 66,1 |
| C40+ | 38,4 | 61 | 47 | 59,4 | 22,2 | 38 | 20,6 | 28,4 |
| Rendimento de Oligômero (%) | 50,4 | 98,8 | 84,9 | 97,3 | 35,7 | 89,2 | 24,9 | 53,2 |
| Viscosidade a 100°C (cSt) | 4,78 | 5,7 | 4,94 | 5,8 | 4,3 | 4,48 | 4,3 | 4,3 |
| Índice de Viscosidade | 139 | 143 | 139 | 145 | 134 | 138 | 135 | 122 |

Tabela 5 – Resultados esperados (adaptado de MAKOTO, TATSUYA e TAKAYOSHI, 1998)

O volume inicial da batelada é dado por $V_0 = 200 \text{ mL}$ (MAKOTO, TATSUYA e TAKAYOSHI, 1998). Como o catalisador e o cocatalisador estão em baixa concentração, supõe-se que o volume inicial do meio reacional é igual ao volume inicial de monômero.

Essa consideração permite o cálculo da concentração inicial de monômero $[M]_0$ a partir da sua densidade ρ e de seu peso molecular MW_M , que valem $0,741 \text{ g/cm}^3$ e $140,27 \text{ g/mol}$, respectivamente (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION).

$$[M]_0 = \frac{m_{M,0}}{V \cdot MW_M} = \frac{\rho}{MW_M} = \frac{741 \text{ kg/m}^3}{140,27 \text{ kg/kgmol}} = 5,28 \text{ kgmol/m}^3$$

3.2.2. Parâmetros a serem determinados

Para podermos utilizar o modelo considerado, é necessário conhecermos os valores de 4 constantes reacionais:

- k_I : constante de iniciação;
- k_p : constante de propagação;
- k_t^M : constante de transferência de carga para o monômero;
- k_t^A : constante de transferência de carga para o complexo catalisador.

Os valores desses parâmetros são fortemente dependentes da temperatura, assim como do catalisador e do cocatalisador empregados, segundo a equação de Arrhenius (FOGLER, 2010):

$$k = k_0 * \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right)$$

Onde k é a constante reacional, k_0 o fator pré-exponencial, E a energia de ativação da reação, R a constante universal dos gases e T a temperatura. O conjunto catalisador/cocatalisador utilizado vai modificar o complexo existente no meio reacional, impactando o termo E . Por outro lado, a temperatura afeta diretamente o valor de k .

3.2.2.1. Modelo Matemático

Pelo modelo proposto na seção 3.1.2.1, a equação (12) dá a equação diferencial ordinária que descreve a variação da concentração de qualquer espécie presente na reação ao longo do tempo em um reator batelada. Assim, ela descreve também à concentração do monômero em função do tempo.

$$\frac{d[M]}{dt} = r_M \quad (12)$$

Substituindo a equação (41), chega-se na equação (42).

$$\frac{d[M]}{dt} = \frac{(k_p + 2k_t^M)C_0k_I[M]^2}{k_t^A} - 2k_I C_0[M] \quad (42)$$

Além das hipóteses já enunciadas na dedução das taxas do modelo e no balanço de massa descrito será usada a hipótese de que a concentração do catalisador assim como a do cocatalisador é constante com o tempo e que a reação química é a etapa limitante, ou seja, o sistema não está limitado pela transferência de massa.

Com a derivada de $[M]$ em função do tempo sendo uma função apenas de $[M]$, pode-se usar o método de separação de variáveis para resolver a equação diferencial ordinária em questão, que possui solução analítica (utilizando a técnica de frações parciais), de forma que a solução vai ser dada pela equação (43).

$$[M] = \frac{2k_t^A[M]_0}{(k_p[M]_0 + 2k_t^M[M]_0 + 2k_t^A) \cdot e^{2k_I C_0 t} - (k_p + 2k_t^M)[M]_0} \quad (43)$$

Onde $[M]_0$ é a concentração inicial de monômero. Essa função pode ser vista de forma genérica como a equação (44).

$$[M] = \frac{A}{B \cdot \exp(C \cdot C_0 \cdot t) + D} \quad (44)$$

Os parâmetros A , B , C e D estão relacionados às constantes que se deseja determinar. Entretanto, para facilitar o ajuste desses parâmetros à dados experimentais, pode-se dividir o numerador e o denominador por $-D$ e trabalhar com a função dada pela equação (45).

$$[M] = \frac{A'}{B' \cdot \exp(C \cdot C_0 \cdot t) - 1} \quad (45)$$

Além da concentração inicial de monômero, a concentração de monômero com o tempo também depende de C_0 , a concentração do complexo de catalisador e cocatalisador no meio reacional.

A fim de descobrir efetivamente o valor de C_0 partiu-se da pressão parcial de BF_3 . Segundo a descrição da patente EP0497206 (MAKOTO, TATSUYA e TAKAYOSHI, 1998) a concentração de BF_3 na olefina era aproximadamente 0,1% em peso para uma pressão parcial de $0,5 \text{ kgf/cm}^2$. Assumindo que a concentração do complexo no meio reacional é diretamente proporcional à pressão de BF_3 , a fração mássica de complexo vai ser dada pela equação (46).

$$x_c = \frac{P_{\text{BF}_3}}{0,5} \cdot 0,001 \quad (46)$$

Supondo que inicialmente só há na mistura a presença de monômero e complexo, sendo a concentração deste constante com o tempo, têm-se que a soma das frações molares é igual a 1.

A massa total inicial no meio reacional vai ser dada pela equação (47), a massa de complexo pela equação (48) e o número de mols do complexo pela equação (49).

$$m = \frac{m_M}{x_M} = \frac{m_M}{1 - x_c} \quad (47)$$

$$m_c = m \cdot x_c = \frac{m_M}{1 - x_c} \cdot x_c \quad (48)$$

$$n_c = \frac{m_c}{MW_c} = \frac{m_M}{1 - x_c} \cdot \frac{x_c}{MW_c} \quad (49)$$

A massa molar de complexo pode ser calculada pela soma das massas molares de trifluoreto de boro e de n-butanol, cujos valores são aproximadamente $67,81 \text{ g/mol}$ e $74,12 \text{ g/mol}$ respectivamente (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION).

$$MW_c = MW_{BF_3} + MW_{n-butanol} = 67,81 + 74,12 = 141,93 \text{ kg/kgmol}$$

Com este resultado, pode-se calcular a concentração inicial de complexo pela equação (50).

$$C_0 = \frac{n_c}{V} = \frac{m_M}{1 - x_c} \cdot \frac{x_c}{MW_c} \cdot \frac{1}{V} \quad (50)$$

Vale observar que embora C_0 seja uma constante, ela pode variar entre os diferentes cenários experimentais. Não obstante, como o catalisador e o cocatalisador empregados são sempre os mesmos e a temperatura reacional também é idêntica em todos os casos, as constantes reacionais a serem determinadas não mudam de valor.

Contudo, com o intuito de simplificar cada caso, foi definida uma nova variável x .

$$x = C_0 \cdot t \quad (51)$$

Substituindo na equação (45), ficamos então com a expressão (52).

$$[M] = \frac{A'}{B' \cdot \exp(C \cdot x) - 1} \quad (52)$$

3.2.2.2. Sistema de equações para determinação das constantes

Com o ajuste do modelo aos pontos experimentais, é possível obter A' , B' e C . Contudo, têm-se então três parâmetros que se relacionam a quatro constantes cinéticas por três equações.

$$A' = \frac{A}{-D} = \frac{2[M]_0 k_t^A}{[M]_0 k_p + 2[M]_0 k_t^M} \quad (53)$$

$$B' = \frac{B}{-D} = \frac{[M]_0 k_p + 2k_t^A + 2[M]_0 k_t^M}{[M]_0 k_p + 2[M]_0 k_t^M} \quad (54)$$

$$C = 2k_t \quad (55)$$

É necessário mais uma relação entre elas, que pode ser obtida pela razão entre a quantidade de monômero convertido em diferentes experimentos da Tabela 4. Considerando o cenário de número 7, para um tempo de reação de 1h, a conversão de monômero foi de 24,9%. Utilizando a mesma pressão parcial de BF_3 , o cenário 8 apresentou uma conversão de 53,2% em 4h. Desenvolvendo a razão entre as concentrações e descrevendo em função da conversão chega-se na equação (58), tendo sido a escolha de cenários arbitrária.

Com esta quarta e última equação, pode-se finalmente ter informação suficiente para obter todas as constantes cinéticas. De posse dos parâmetros A' , B' e C , consegue-se calcular as constantes cinéticas.

$$\frac{[M]_8}{[M]_7} = \frac{\frac{A'}{B' * \exp(C * C_0 * t_8) - 1}}{\frac{A'}{B' * \exp(C * C_0 * t_7) - 1}} \quad (56)$$

$$\frac{[M]_8}{[M]_7} = \frac{[M_0] * (1 - X_{M_8})}{[M_0] * (1 - X_{M_7})} = \frac{(1 - X_{M_8})}{(1 - X_{M_7})} \quad (57)$$

$$\frac{B' * \exp(C * C_0 * t_7) - 1}{B' * \exp(C * C_0 * t_8) - 1} = \frac{(1 - X_{M_8})}{(1 - X_{M_7})} \quad (58)$$

3.3. Estimação do calor de reação

3.3.1. Teoria de Grupos

O conhecimento a respeito das propriedades termodinâmicas das substâncias é de suma importância no mundo científico. Dentro da engenharia química, o acesso a valores confiáveis de grandezas físico-químicas como entalpia de formação, entropia e capacidade calorífica é rotineiramente necessário para o dimensionamento de processos e o consequente projeto dos equipamentos a serem utilizados. Não obstante, prevê-se que, no futuro próximo, o número de substâncias com interesse prático para a comunidade científica irá exceder em ordens de magnitude o número de compostos que podem ser analisados em laboratórios (COHEN, 1996).

Nesse contexto, surge a necessidade de desenvolver técnicas simples, porém eficazes, para estimar propriedades termodinâmicas de espécies cujos valores ainda não foram mapeados experimentalmente. Ao longo do século XX, diferentes métodos foram formulados para tentar cumprir essa missão e dentre eles a teoria de grupos proposta por Benson e colaboradores é tida como uma das melhores ferramentas preditivas dessas grandezas termodinâmicas para compostos orgânicos (COHEN, 1996). Isso se deve à facilidade de aplicá-la bem como à precisão dos valores gerados, geralmente com uma incerteza associada comparável às incertezas empíricas.

Essa teoria propõe que se podem estimar certas propriedades físico-químicas das substâncias a partir dos átomos que a compõem e do arranjo estrutural em que eles se encontram através da soma das contribuições dos diferentes grupos presentes na espécie. Benson define um grupo como sendo um “átomo polivalente (valência ≥ 2) em uma molécula junto com todos seus ligantes”, com a seguinte notação: $X-(A)_i(B)_j(C)_k(D)_l$, onde X é o átomo central, ligado a i átomos A, j átomos B e assim por diante (SABBE, SAEYS, *et al.*, 2005).

Para cada grupo e para cada grandeza relevante, calcula-se o valor de contribuição aditiva do grupo e, desta forma, o valor da propriedade para a molécula como um todo pode ser estimado como a soma da contribuição individual de todos os grupos nela existente. Por exemplo, para a entalpia de formação de uma substância, se escreve (equação (59)):

$$\Delta_f H^0 = \sum_{i=1}^n a_i * \Delta_f H_i^0 \quad (59)$$

Onde $\Delta_f H_i^0$ é o valor de contribuição aditiva do grupo i , presente a_i vezes na molécula, para a entalpia de formação, sendo a molécula em questão formada por n grupos distintos. A partir da entalpia de formação dos produtos e dos reagentes, assim como de suas respectivas capacidades caloríficas, é possível estimar o calor associado à oligomerização. Para tal, é necessário conhecer a estrutura das moléculas envolvidas, a fim de determinar os grupos nelas existentes (SABBE, SAEYS, *et al.*, 2005).

3.3.1.1. Estrutura dos Reagentes e Produtos

A oligomerização em questão segue um mecanismo catiônico já discutido previamente. Carbocátions, intermediários da reação, são formados graças à presença do complexo catalisador. Em seguida, as cadeias se propagam preferencialmente por meio do ataque nucleofílico do carbono α , com menor impedimento estérico que o β e permitindo a formação de um carbocátion mais estável (YADAV e DOSHI, 2002). O mecanismo de oligomerização catalisada por ácido de Lewis é descrito na Figura 6, na Figura 7 e na Figura 8.

De posse desse conhecimento e desprezando-se reações paralelas de isomerização, identificou-se os seguintes grupos presentes nos alcenos (COHEN, 1996)

- I. $C_d(H)_2$: carbono de hibridação sp^2 , apresentando ligação dupla com outro carbono da cadeia e ligações simples com 2 átomos de hidrogênio;
- II. $C_d(C)_1(H)_1$: carbono de hibridação sp^2 , apresentando ligação dupla com outro carbono da cadeia e ligações simples com 1 átomo de hidrogênio e 1 de carbono;
- III. $C-(C)_1(H)_3$: carbono de hibridação sp^3 , apresentando ligações simples com 3 átomos de hidrogênio e 1 de carbono;
- IV. $C-(C)_2(H)_2$: carbono de hibridação sp^3 , apresentando ligações simples com 2 átomos de hidrogênio e 2 de carbono;

- V. C-(C)₃(H)₁ : carbono de hibridação sp³, apresentando ligações simples com 1 átomo de hidrogênio e 3 de carbono.

A partir da contagem de quantos grupos de cada existem numa dada molécula e do valor da contribuição de cada um deles para uma dada propriedade termodinâmica, somos capazes de estimá-la. Para facilitar a visualização, os respectivos grupos foram identificados na cadeia do monômero e do trímero na Figura 16.

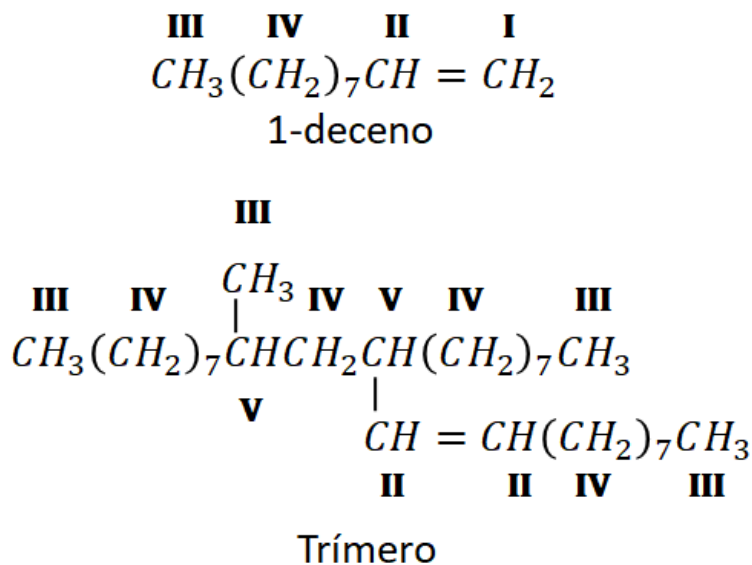


Figura 16 – Grupos presentes na estrutura dos alcenos produzidos

3.3.1.2. Cálculo das Entalpias de Formação

Com base no mecanismo acima descrito, é possível inspecionar as cadeias de alceno envolvidas na oligomerização e contabilizar quantos grupos de cada tipo estão presentes nas moléculas (COHEN, 1996).

| Grupo | $\Delta_f H_{liq}^0$ kJ/mol | Monômero | Dímero | Trímero | Tetrâmero | Pentâmero | Cadeia N |
|--------------------|--------------------------------|----------|--------|---------|-----------|-----------|-------------|
| Cd-(H)2 | 20,5 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cd-(C)1(H)1 | 32,2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| C-(C)1(H)3 | -48,5 | 1 | 3 | 4 | 5 | 6 | N+1 |
| C-(C)2(H)2 | -25,5 | 7 | 14 | 22 | 30 | 38 | 8*N-2 |
| C-(C)3(H)1 | -9,2 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | N-1 |

Tabela 6 - Contagem de grupos presentes nos alcenos e suas contribuições

Sendo uma cadeia de tamanho $N \geq 2$ aquela sintetizada a partir de N monômeros. Um tetrâmero, por exemplo, seria uma cadeia com $N = 4$. Os valores de $\Delta_f H_{liq}^0$ na tabela dizem respeito à contribuição de cada grupo para a entalpia de formação padrão no estado líquido da molécula a 298,15 K e 1 bar (COHEN, 1996), dado que nessas condições de pressão e temperatura os alcenos em questão se encontram na fase líquida.

A entalpia de formação padrão é a variação de entalpia decorrente da formação de 1 mol de uma substância em seu estado padrão a partir de seus elementos constituintes em estado padrão (MALONEY, 2008). Na Tabela 7 encontram-se os valores calculados dessa grandeza termodinâmica através da teoria de grupos.

| Molécula | $\Delta_f H_{liq}^0$ (kJ/mol) |
|------------------|-------------------------------|
| Monômero | -174,3 |
| Dímero | -447,3 |
| Trímero | -709,0 |
| Tetrâmero | -970,7 |
| Pentâmero | -1232,4 |
| Cadeia N | $-261,7 \cdot N + 76,1$ |

Tabela 7 – Entalpia de formação molar para o estado líquido dos alcenos

O valor experimental da $\Delta_f H_{liq}^0$ para 1-deceno é de $-173,8$ kJ/mol (COHEN, 1996). Desta forma, o erro associado à previsão dessa grandeza para o monômero é de 0,29%.

$$\varepsilon = \left| \frac{\Delta_f H_{liq}^0 \text{ experimental} - \Delta_f H_{liq}^0 \text{ teórico}}{\Delta_f H_{liq}^0 \text{ experimental}} \right| = 0,29\%$$

3.3.1.3. Cálculo das Capacidades Caloríficas

A determinação das capacidades caloríficas com o auxílio da teoria de grupos segue um raciocínio similar ao da entalpia de formação. Para uma determinada faixa de temperatura, seja a capacidade calorífica de uma dada substância no estado líquido expressa por um polinômio de forma da equação (60) (MALONEY, 2008).

$$\frac{C_p}{R} = A + B \left(\frac{T}{100} \right) + D \left(\frac{T}{100} \right)^2 \quad (60)$$

Sendo R a constante universal dos gases e T a temperatura em Kelvin. Segundo o método de Ruzicka-Domalski, os coeficientes A, B e D dessa parábola podem ser estimados a partir da soma da contribuição de cada grupo constituinte da molécula. Para o caso deste trabalho, os grupos de interesse encontram-se na Tabela 8 (MALONEY, 2008).

| Grupo | A | B | D | Faixa de T (K) |
|---|----------|-----------|-----------|----------------|
| C_d-(H)₂ | 4,1763 | -0,47392 | 0,099928 | 90~355 |
| C_d-(C)₁(H)₁ | 4,0749 | -1,0735 | 0,21413 | 90~355 |
| C-(C)₁(H)₃ | 3,8452 | -0,33997 | 0,19489 | 80~490 |
| C-(C)₂(H)₂ | 2,7972 | -0,054967 | 0,10679 | 80~490 |
| C-(C)₃(H)₁ | -0,42867 | 0,93805 | 0,0029498 | 85~385 |

Tabela 8 - Contribuição de grupos para o coeficiente da capacidade calorífica

Para encontrar os coeficientes, usam-se então as equações (61), (62) e (63).

$$A = \sum_{i=1}^n a_i * A_i \quad (61)$$

$$B = \sum_{i=1}^n a_i * B_i \quad (62)$$

$$D = \sum_{i=1}^n a_i * D_i \quad (63)$$

O grupo i , presente a_i vezes na molécula, contribui A_i para o coeficiente A , B_i para B e D_i para D . Usando a contagem de grupos nos oligômeros, podem-se calcular os coeficientes dos polinômios para os alcenos (Tabela 9).

| Molécula | A | B | C |
|------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Monômero | 31,677 | -2,2722 | 1,2565 |
| Dímero | 58,417 | -2,9984 | 2,5109 |
| Trímero | 84,212 | -2,8400 | 3,5631 |
| Tetrâmero | 110,01 | -2,6817 | 4,6153 |
| Pentâmero | 135,80 | -2,5234 | 5,6674 |
| Cadeia N | $25,794 \cdot N + 6,8293$ | $0,15834 \cdot N - 3,3151$ | $1,0522 \cdot N + 0,40662$ |

Tabela 9 - Coeficientes dos polinômios de C_p para os alcenos

A título de comparação, pode-se novamente confrontar um dado tabelado (baseado em dados experimentais) ao valor previsto por essa metodologia, considerando como exemplo o 1-deceno. Dados empíricos permitem calcular a capacidade calorífica dessa molécula, em $kJ/(kmol \cdot K)$, para a faixa de temperatura de $T_{min} = 206,89 K$ a $T_{max} = 443,75 K$ como sendo dada pela equação (64) (MALONEY, 2008).

$$C_p = 417,440 - 1,6165 * T + 5,3948 * 10^{-3} * T^2 - 4,348 * 10^{-6} * T^3 \quad (64)$$

Por outro lado, Ruzicka-Domalski permite estimar a capacidade calorífica do deceno, em $kJ/(kmol * K)$, para a faixa de temperatura de $T_{min} = 90 K$ a $T_{max} = 355 K$ através da expressão (65).

$$C_p = 263,38 - 18,892 * \left(\frac{T}{100}\right) + 10,447 * \left(\frac{T}{100}\right)^2 \quad (65)$$

Considerando uma faixa de temperatura de 215 a 345 K, para a qual as duas equações são válidas, comparam-se ambas colocando-as em um mesmo gráfico:

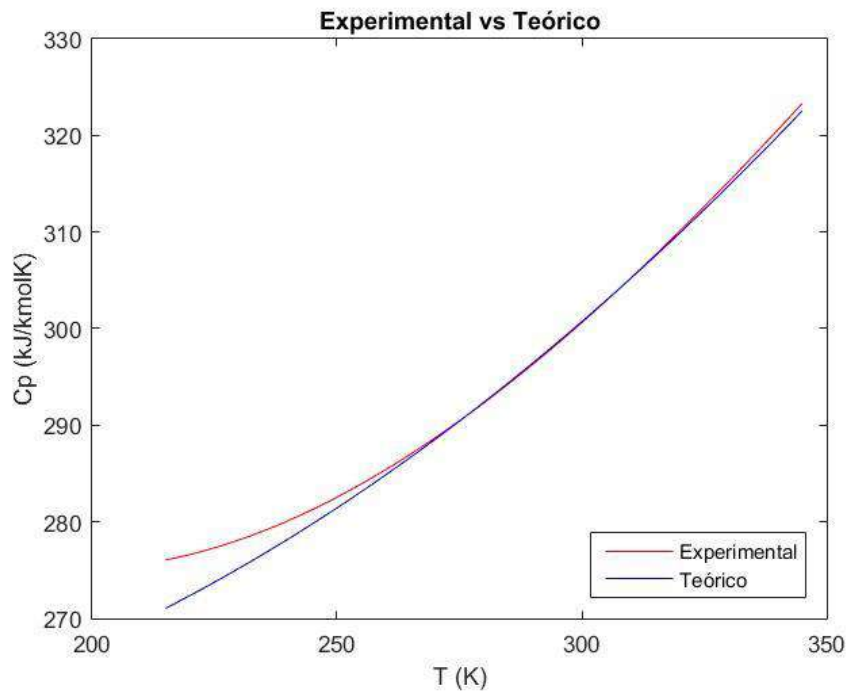


Figura 17 - Cp em função da temperatura, baseado em dados experimentais e baseado em estimativas

Definindo uma função erro (equação (66)), podemos avaliar o quanto o modelo se adequa à curva ajustada com base em dados experimentais. Percebe-se que o erro não passa de 1,8% para a faixa de temperatura considerada.

$$\varepsilon(T) = 100 * \left| \frac{C_{p_{exp}}(T) - C_{p_{teo}}(T)}{C_{p_{exp}}(T)} \right| \quad (66)$$

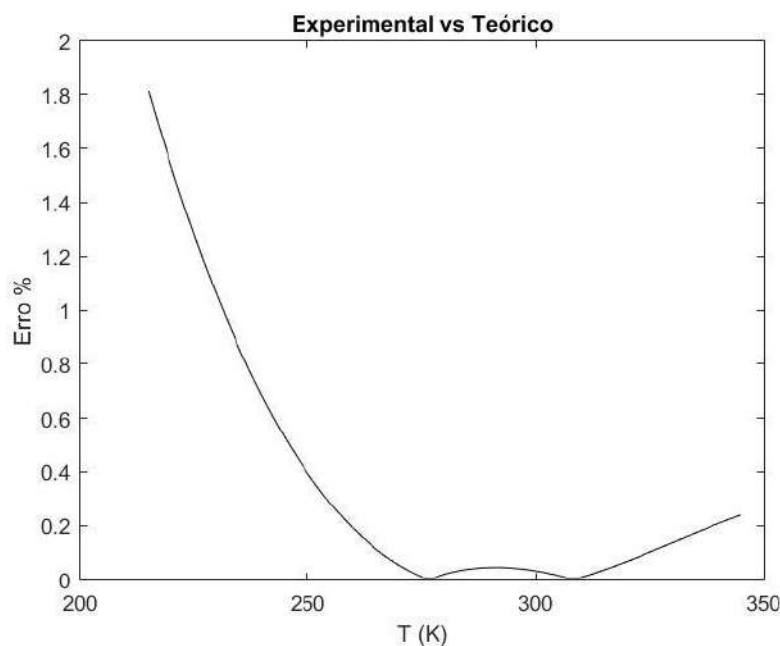


Figura 18 – Erro do cálculo estimado em função da temperatura

O código utilizado encontra-se no APÊNDICE E.

3.3.2. Calor de Reação

O calor de reação é a energia térmica, medida comumente em termos de diferença de entalpia entre os produtos e reagentes, que uma reação química libera ou consome devido às quebras e formações de ligações entre as moléculas. No caso de uma diferença negativa, a reação é chamada exotérmica, liberando energia para a vizinhança do sistema e no caso de uma diferença positiva a reação é chamada endotérmica, absorvendo energia da vizinhança (FOGLER, 2010).

Desprezando-se os efeitos de mistura na entalpia das diferentes espécies presentes numa mesma fase, as entalpias parciais molares podem ser consideradas iguais à dos componentes puros. A entalpia molar de uma espécie i a uma dada condição de temperatura pressão, H_i , é normalmente expressa em termos da entalpia de formação da espécie i numa temperatura de referência T_R , $H_i^o(T_R)$, acrescida da variação entálpica resultante da mudança de temperatura de T_R até T , ΔH_{Q_i} (equação (67)) (FOGLER, 2010)

$$H_i = H_i^o(T_R) + \Delta H_{Q_i} \quad (67)$$

Sendo comum a utilização da temperatura de referência como $T_R = 25^\circ\text{C} = 298,15\text{ K}$. Na ausência de mudança de fase de T_R até T , a variação de entalpia é dada pela integral do calor específico em função do tempo.

$$\Delta H_{Q_i} = \int_{T_R}^T C_{p_i} dT \quad (68)$$

Para uma dada reação, a entalpia dos n produtos gerados pode ser escrita como a soma da entalpia molar de cada espécie multiplicada pela quantidade de mols Q_i gerada na reação. De forma similar, a entalpia dos m reagentes consumidos pode ser representada pelo somatório da entalpia molar H_j de cada substância multiplicada pelo número de mols Q_j consumidos na reação. Desta forma o calor de reação pode ser calculado pela diferença dos dois (equação (69)). Dito de outra forma, é a diferença entre a entalpia de todo produto gerado e todo reagente consumido no processo.

$$\Delta H_R = H_p - H_r = \sum_{i=1}^n Q_i * H_i - \sum_{j=1}^m Q_j * H_j \quad (69)$$

A reação geral de oligomerização tem muitas reações ocorrendo em paralelo e em série, então embora seja simples relacionar a quantidade de monômeros na cadeia de cada oligômero, não é evidente a relação entre os coeficientes estequiométricos das espécies. Não obstante, a reação global nos ajuda a compreender a variação de entalpia envolvida no processo reacional.

Para o caso em análise, no qual a oligomerização do 1-deceno se processa num reator CSTR ideal e, portanto, isotérmico ($273,15\text{ K}$) e isobárico (1 bar), pode-se determinar as entalpias molares dos alcenos envolvidos a partir da entalpia de formação e da capacidade calorífica das espécies, determinadas pela teoria de grupos.

O processo ocorre apenas 5 K abaixo da temperatura de referência usada para o cálculo da entalpia de formação. Além disso, analisando-se, por exemplo, o monômero, pode-se calcular que sua capacidade calorífica é cerca de $300\text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$ para uma temperatura de 300 K , enquanto sua entalpia de formação, pela teoria de grupos, é $-174300\text{ kJ}/\text{kmol}$.

A entalpia de formação e a variação de entalpia com a temperatura destoam por 3 ordens de grandeza. Desta forma, uma hipótese razoável para simplificar o cálculo do calor de reação é desprezar o termo da entalpia molar associado à variação de temperatura para trazer a entalpia de formação do estado de referência às condições operacionais. Para avaliar essa hipótese, vamos comparar o valor de ambos.

Substituindo a equação (65) na equação (68) e resolvendo a integral resultante, obtém-se a equação (70), cujo resultado é $\Delta H_Q = -1453,4 \text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$.

$$\Delta H_Q = \int_{278,15}^{273,15} C_p dT = (263,38 \cdot T - 0,094460 \cdot T^2 + 0,00034823 \cdot T^3) \Big|_{T=278,15}^{273,15} \quad (70)$$

Sendo a entalpia de formação do 1-deceno líquido a 1 bar e 278,15 K igual a $\Delta_f H_{liq}^0 = -174300 \text{ kJ}/\text{kmol}$, a diferença entre os dois vai ser de 0,83%, inferior à 1%, demonstrando que a hipótese é aceitável.

$$\frac{\Delta H_Q}{\Delta_f H_{liq}^0} = 0,83\%$$

O uso de dados advindos da metodologia de Ruzicka-Domalski se deve ao fato de já ter sido estabelecido anteriormente (seções 3.3.1.2 e 3.3.1.3) que essa metodologia condiz com resultados empíricos e porque para todos os outros alcenos envolvidos na reação ela será a base de cálculos, o que torna interessante avaliar a diferença entre esses valores previsto por ela própria.

Como o único reagente consumido na reação global de oligomerização é o monômero, enquanto que paralelamente são formados n tipos de oligômeros cujas cadeias são constituídas por $i + 1$ monômeros cada uma, o calor da reação pode ser reescrito na forma da expressão (71).

$$\Delta H_R = \sum_{i=1}^n Q_i * H_i^o(T_R) - Q_M * H_M^o(T_R) \quad (71)$$

Sabendo que a reação se processa a volume constante, considere agora um reator batelada com uma dada massa inicial de monômero de tal forma que a concentração inicial dessa espécie seja C_{M_0} . A quantidade de monômero que reagiu pode ser calculada como o volume do meio reacional, V , multiplicado pela diferença entre a concentração inicial e a

final, e usando a definição de conversão, a quantidade de monômero reagida é dada pela equação (72). A entalpia dos reagentes então é dada pela expressão (73), que é função apenas da conversão de monômero.

$$Q_M = V \cdot C_{M_0} \cdot X_M \quad (72)$$

$$H_r = Q_M \cdot H_M^o(T_R) = X_M \cdot C_{M_0} \cdot V \cdot H_M^o(T_R) \quad (73)$$

Para fazer o mesmo para os produtos, é necessário avaliar a estequiometria da reação global de oligomerização. Considere que a maior cadeia gerada na oligomerização é um pentâmero, ou seja, $n = 4$, pois há 4 tipos de cadeias oligoméricas presentes: dímeros ($i = 1$), trímeros ($i = 2$), tetrâmeros ($i = 3$) e pentâmeros ($i = n = 4$). Nesse caso, o número de mols de monômeros consumidos na reação, Q_M , pode ser expresso como a quantidade de mols gerados de cada oligômero multiplicado pelo número de mols presente em cada cadeia, $i + 1$. Deduz-se então a equação (74) para relacionar o número de mols de produto e de reagente.

$$Q_M = \sum_{i=1}^n (i + 1) \cdot Q_i \quad (74)$$

Essa equação pode ser substituída na equação do calor da reação (71), gerando a equação (75).

$$\Delta H_R = \sum_{i=1}^n Q_i \cdot (H_i^o(T_R) - (i + 1)H_M^o(T_R)) \quad (75)$$

Como Q_i depende da conversão do monômero, é possível observar que o calor da reação varia tanto com a quantidade de monômero que reagiu quanto com a distribuição de cadeias formadas.

4. Resultados e Discussão

4.1. SIMULAÇÃO

Para o ajuste da curva analítica aos dados experimentais escolhidos, relativo à concentração do monômero em função do tempo, foi utilizado o software Maple (versão 17). O código utilizado se encontra no APÊNDICE F.

Foi usado um ajuste com base no método dos mínimos quadrados, onde se faz uma otimização cuja função objetivo é a soma do quadrado das diferenças entre o modelo a ser ajustado e os dados experimentais e as incógnitas a serem variadas na otimização são os parâmetros do modelo matemático.

O resultado final para os parâmetros A' , B' e C foi:

$$A' = 1763,54$$

$$B' = 377,32$$

$$C = 0,04114$$

De posse desses parâmetros, foi necessário então resolver o sistema de equações que levam de A' , B' e C às constantes cinéticas k_I , k_p , k_t^M e k_t^A . Para isso, programou-se no software Matlab (versão R2015a) o código apresentado no APÊNDICE A e no APÊNDICE B, calculando-se previamente a concentração do complexo catalítico.

$$C_0 = 0,005226 \text{ kmol/m}^3$$

O código então permite determinar:

$$k_p = 0,4234 \text{ m}^3/(\text{kmol} * \text{s})$$

$$k_I = 0,02057 \text{ m}^3/(\text{kmol} * \text{s})$$

$$k_t^M = 0,2022 \text{ m}^3/(\text{kmol} * \text{s})$$

$$k_t^A = 16,78 \text{ s}^{-1}$$

Por fim, no APÊNDICE C e no APÊNDICE D se encontram os códigos utilizados para simulação da conversão e do calor da reação dos reatores CSTR e batelada, respectivamente.

4.1.1. Simulação 1

No primeiro caso analisado, modelou-se um reator CSTR estacionário e um reator batelada a partir das equações propostas para o mecanismo de oligomerização e das constantes cinéticas calculadas. Ambos os equipamentos foram considerados ideais, operando de forma isotérmica e isobárica. A reação se processa em fase líquida, sendo considerado constante o volume do meio reacional e admitindo-se uma mistura ideal entre as espécies envolvidas, de forma que efeitos de mistura foram desprezados. Considerou-se que foi mantida uma pressão parcial de BF_3 de 1 kgf/cm^2 equipamento. Para as simulações, resolvemos os balanços de massa para cadeias de até 10 meros.

4.1.1.1. CSTR

A alimentação do reator é constituída de 1-deceno puro, com uma concentração de $5,283 \text{ kgmol/m}^3$. Calculou-se a concentração de cada espécie existente no meio reacional e o calor liberado pela reação fazendo-se variar o tempo espacial do reator de 0,01h até 10h. Com base nos resultados dessa simulação, traçaram-se os seguintes gráficos:

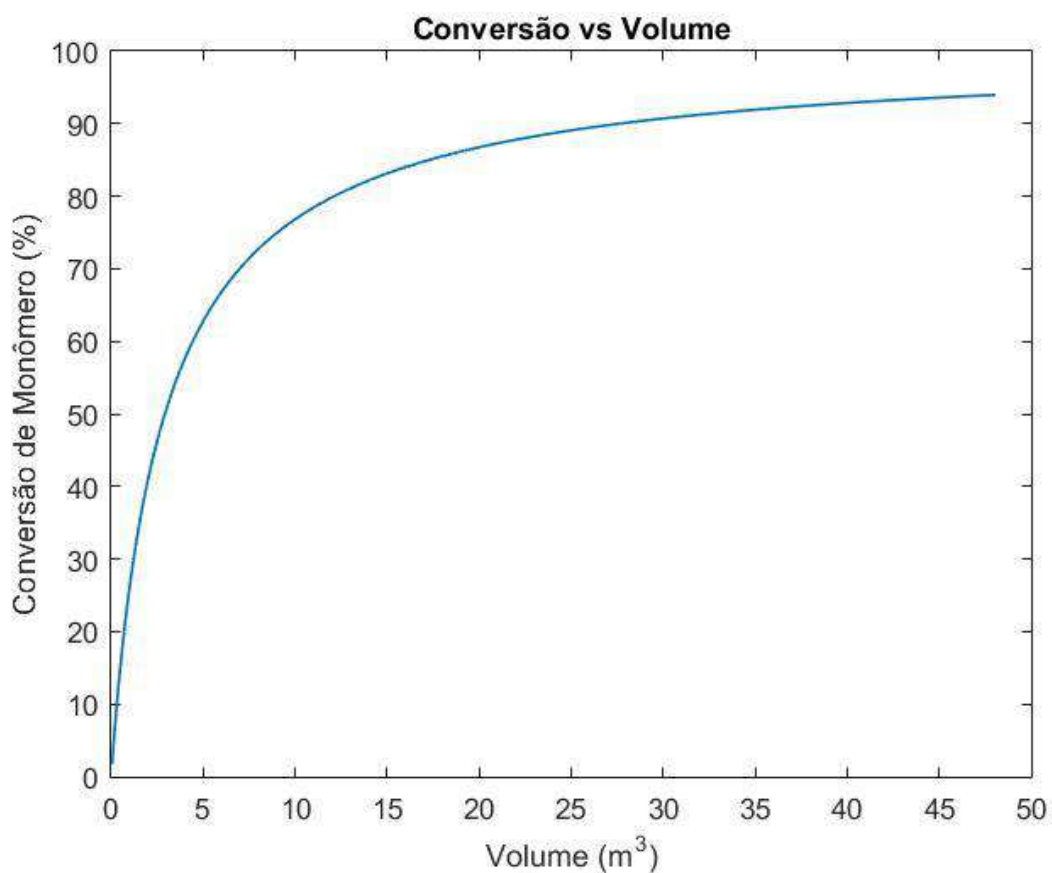


Figura 19 – Gráfico de conversão em função do volume para um reator CSTR

Para reatores de pequeno volume, percebemos que um pequeno incremento em seu tamanho resulta numa grande mudança na quantidade de monômero que é convertida ao passo que quando o volume do reator aumenta, esse efeito se manifesta de forma cada vez mais reduzida.

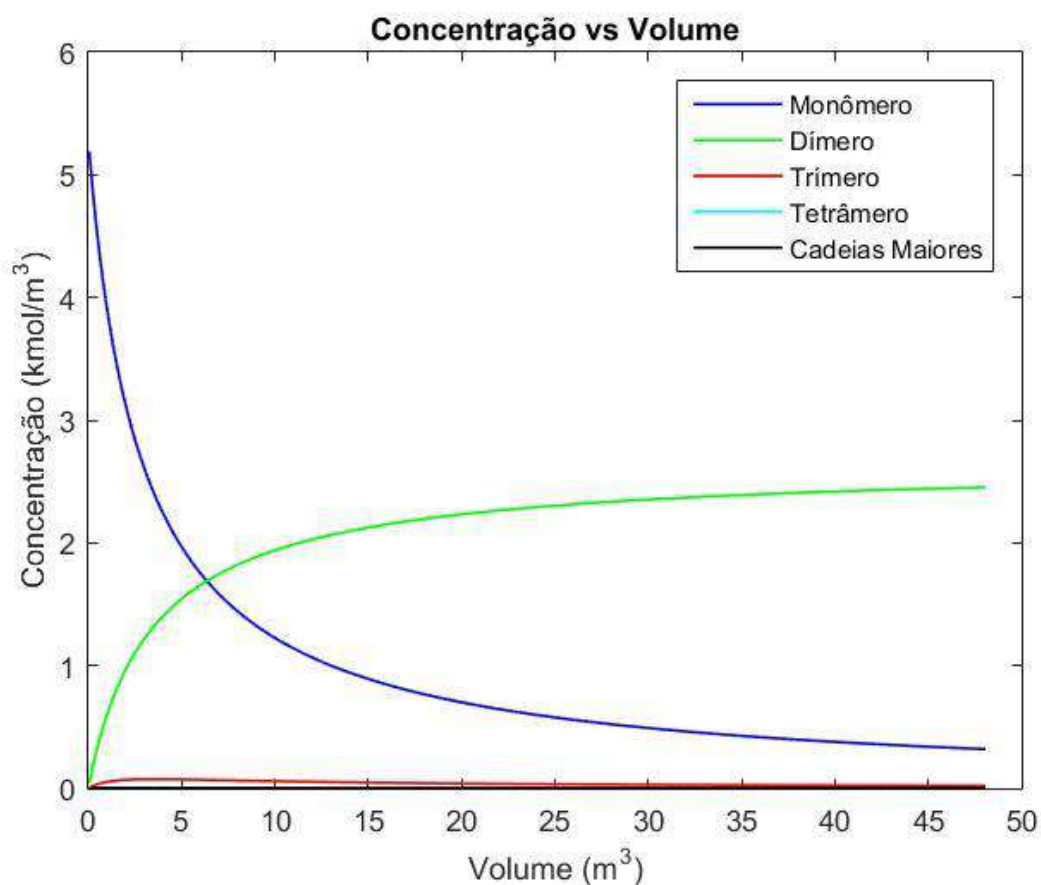


Figura 20 – Gráfico da concentração em função do volume de cada oligômero obtido em um reator CSTR

Há apenas uma pequena formação de trímero, para reatores de menor volume, e nota-se que praticamente todo o monômero consumido está sendo transformado em dímero. No entanto, independentemente do tamanho do reator, é evidente a ausência de cadeias maiores do que o trímero, sendo que a produção deste também se aproxima de zero conforme o volume do reator aumenta.

Como não foi encontrada na literatura a simulação de um reator CSTR de polialfaolefinas, não há como avaliar se este resultado vai contra resultados anteriores. Contudo, a patente de número EP0497206 (MAKOTO, TATSUYA e TAKAYOSHI, 1998) mostra um óleo base de polialfaolefinas com composições muito diferentes desse resultado, como se pode observar pela Tabela 5, cujos resultados são muito mais ricos em trímero do que em dímero, o que ao menos demonstra que a simulação não obteve o produto desejado.

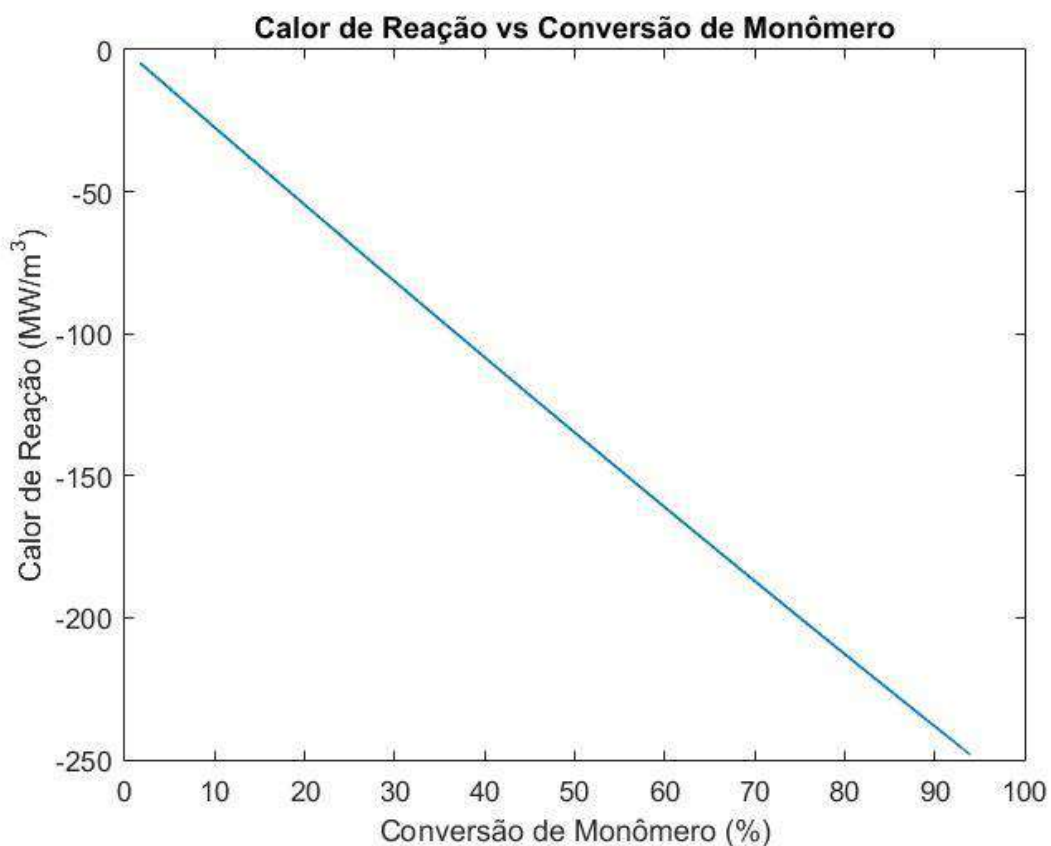


Figura 21 – Calor da reação em função da conversão de monômero em reator CSTR

A curva gerada pode ser aproximada com grande precisão por uma reta com coeficiente angular negativo que passa pela origem. Como não foram encontrados na literatura resultados em relação ao calor da reação, é difícil avaliá-la, mas nota-se que nesta simulação apenas dímero foi formado, tendo o fator de distribuição de cadeia afetado pouco o calor da reação, de acordo com o esperado no modelo.

4.1.1.2. Batelada

Considerou-se a concentração inicial de monômero como sendo a mesma da corrente de alimentação do CSTR simulado e um tempo de reação de até 3h.

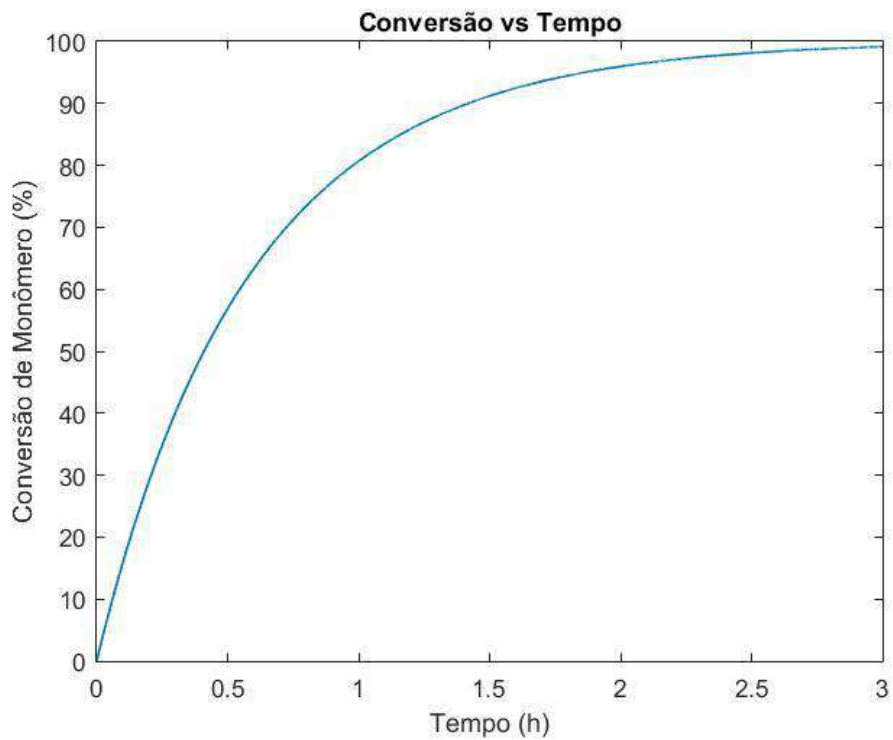


Figura 22 – Curva de conversão de monômero em função do tempo em um reator batelada

A conversão de monômero aumenta conforme a reação tem mais tempo para se desenvolver. Para um tempo de reação de meia hora, tem-se 56,87% de conversão e com 3h praticamente já não há mais monômero presente no meio reacional.

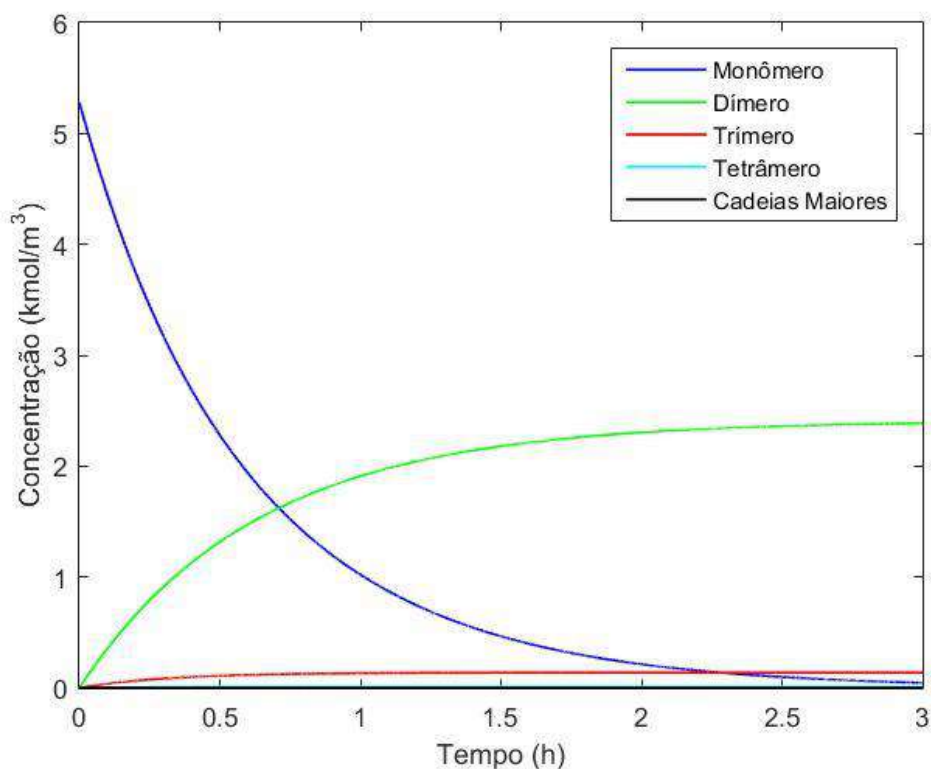


Figura 23 – Curva de concentração em função do tempo de todos os oligômeros em um reator batelada

Na simulação do reator batelada não há a formação de cadeias superiores a 3 meros e quase todo monômero é convertido em dímero, assim como no reator CSTR. A diferença entre os dois é que, enquanto um aumento do tempo espacial do CSTR, e portanto de seu volume, leva a uma formação cada vez menor de trímero, aqui esta espécie está presente para qualquer grau de conversão do reagente.

Esse resultado vai contra fontes da literatura. De acordo com SHUBKIN, BAYLERIAN e MALER a uma temperatura de 30°C o produto final é muito mais rico em trímero do que em dímero quando a reação se estende até uma conversão de 84%. Enquanto tem-se mais de 60% de trímero no produto final, a percentagem de dímero é menor que 20%, o que não é condizente com as curvas obtidas.

O mesmo resultado pode ser observado na patente EP0497206 (MAKOTO, TATSUYA e TAKAYOSHI, 1998) de onde todos os dados foram tirados. Em meios reacionais equivalentes (reator batelada à mesma temperatura), pode-se observar pela Tabela 5 que o produto final apresenta uma percentagem de trímero muito superior à de dímero, com o primeiro apresentando mais de 35% do produto final e o segundo menos de 12% em todos os cenários.

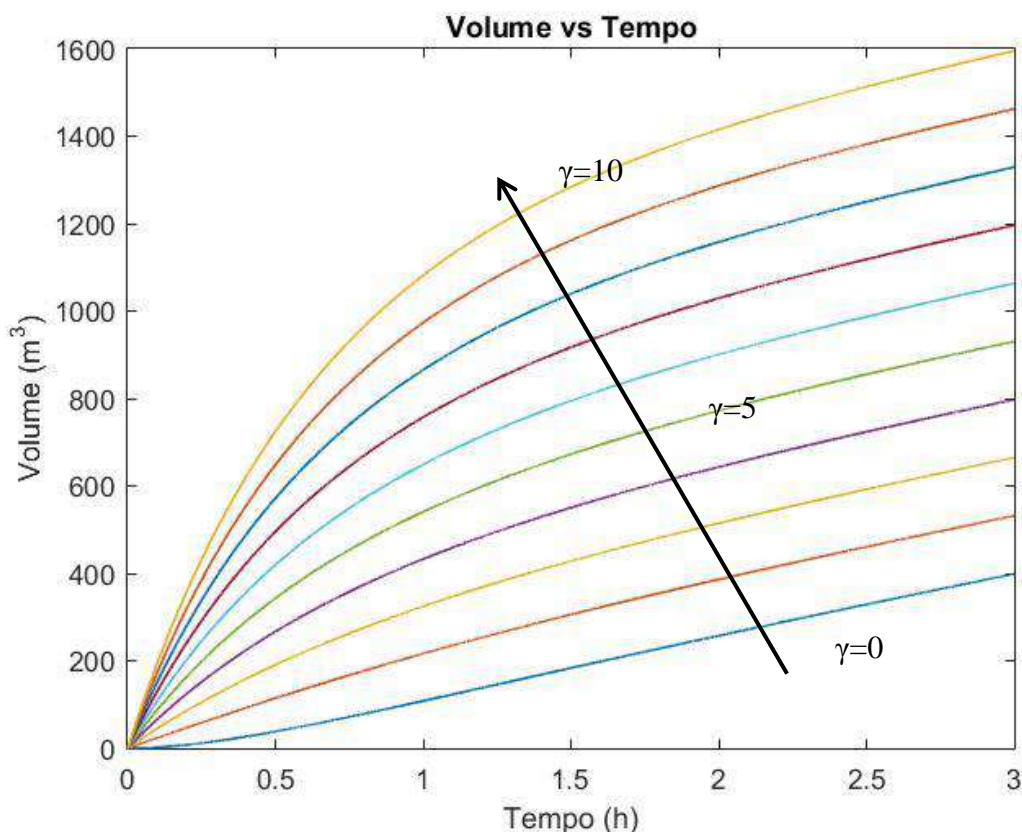


Figura 24 – Volume do reator batelada em função do tempo de reação para diversos valores do tempo de parada

Esse gráfico representa, em função do tempo de reação, o volume total da planta operando com reatores em batelada. Cada curva traçada apresenta um valor diferente para o tempo de parada entre duas bateladas, que o reator leva entre o fim de uma reação e o início da próxima.

Para um tempo de parada de $0h$, a curva se aproxima mais da abscissa. A partir dela, cada curva acima possui o parâmetro γ superior ao da curva abaixo. São no total 10 curvas e a última, em verde no topo, tem um γ de $10h$.

Pode-se observar que quanto mais tempo o reator leva entre uma reação e outra, maior o volume total dos reatores que a planta precisa ter para atingir sua meta de produção, o que seria algo intuitivo, visto que para conseguir manter a mesma vazão de produto na planta precisaremos de cada vez mais volume reacional conforme a duração do ciclo dos reatores for mais demorada.

Conforme o tempo reacional aumenta, maior a conversão de 1-deceno e, portanto, a quantidade de oligômeros produzida. No entanto, o tempo do ciclo dos reatores também aumenta e, dessa forma, volumes cada vez maiores são necessários a fim de se manter a

planta operando continuamente. Esse efeito é mais pronunciado para baixos tempos reacionais, visto que neles são observadas maiores variações na conversão do reator batelada para pequenas variações do tempo reacional, em comparação com tempos maiores onde boa parte da reação já se processou e um maior tempo reacional não impacta tanto a conversão do reagente.

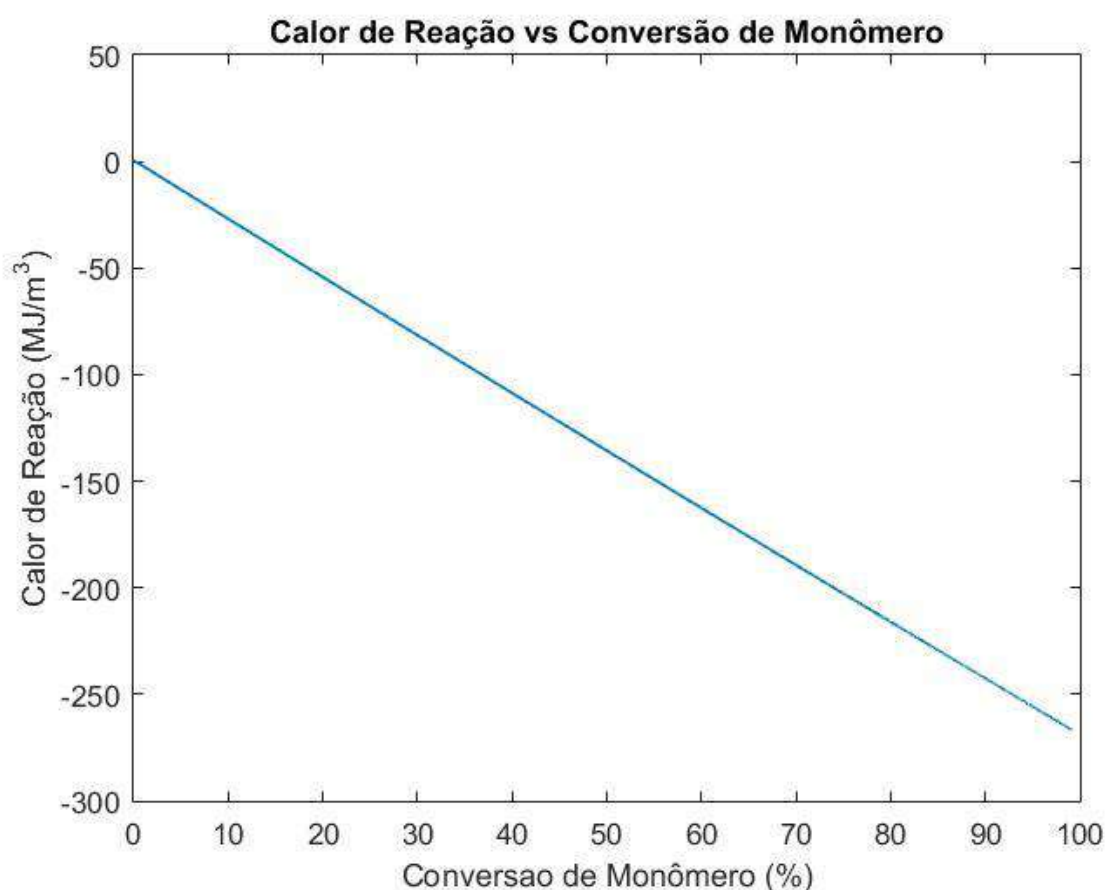


Figura 25 – Curva de calor da reação em função da conversão de monômero em um reator batelada

O calor de reação apresenta comportamento similar à do reator CSTR. A diferença é que no CSTR temos uma vazão de entrada de monômero no reator, que está continuamente convertendo o reagente a oligômeros. Desta forma, enquanto o gráfico para o CSTR nos dá a potência calorífica, em MW/m^3 , que a reação está adicionando ao sistema para uma dada conversão, que depende do volume do reator, aqui observamos apenas a energia total, na forma de calor, que foi gerada, em MJ/m^3 .

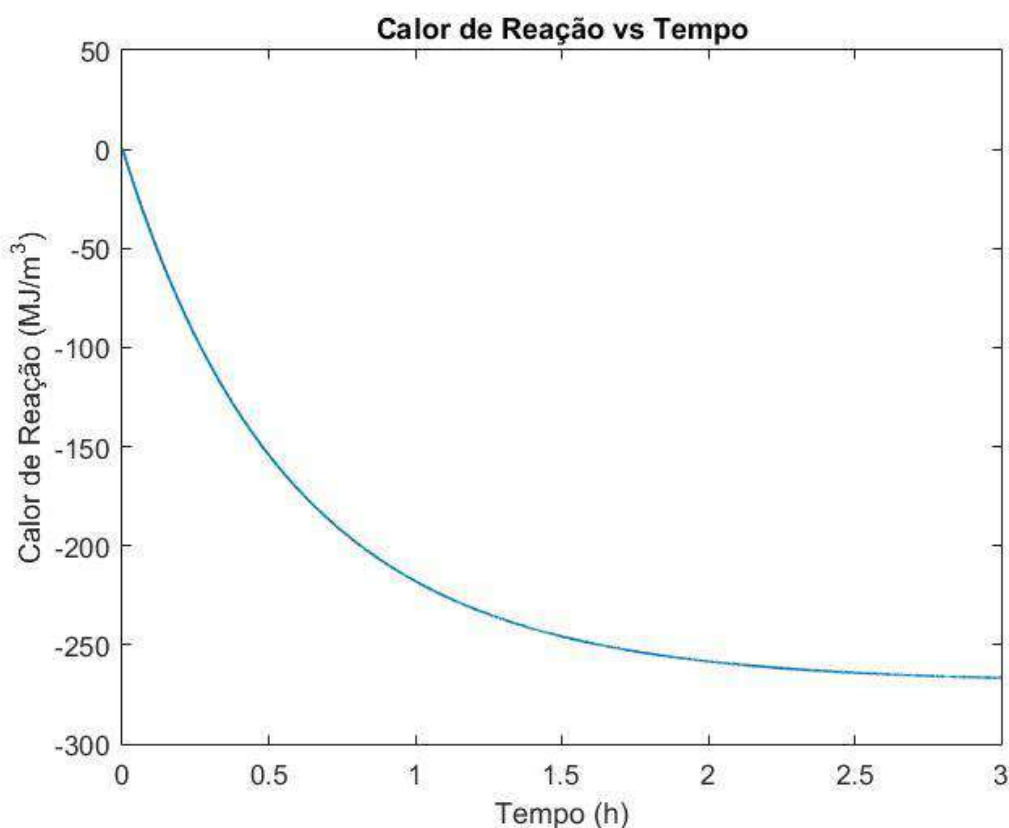


Figura 26 – Curva de calor da reação em função do tempo em reator batelada

A maior parte do calor da reação é liberada em menos de uma hora, cerca de 1/3 do tempo para converter todo o reagente. Isso segue a intuição, visto que no início o monômero é convertido de forma mais rápida, sendo a sua taxa de consumo no meio reacional cada vez menor conforme o tempo que deixamos a reação transcorrer no reator aumenta, com sua concentração tendendo a zero. Além disso, o calor da reação depende diretamente da conversão e essa grandeza aumenta cada vez mais devagar conforme a reação se desenvolve.

4.1.2. Simulação 2

No segundo caso, visto que as simulações revelaram-se inadequadas no que tange a composição dos produtos face aos dados experimentais, buscou-se variar os valores das constantes cinéticas a fim de testar se o modelo proposto é capaz de prever a formação de oligômeros de cadeias maiores do que o trîmero. Se os valores para as constantes de transferência de carga para o complexo e para o monômero são grandes, em relação à

constante de propagação, a predominância de dímero no produto é justificável, embora não fosse esperada para essas condições operacionais.

Não se conseguiram dados experimentais para calcular o fator pré-exponencial nem a energia de ativação das reações consideradas. No entanto, supondo que uma mudança na temperatura do reator seja capaz de favorecer as reações de propagação mais do que as de terminação, buscou-se investigar o que ocorreria com a simulação. Para tal, consideramos agora os reatores operando a uma temperatura T_{hip} tal que:

$$k_p(T_{hip}) = \frac{k_p(T = 293,15 K)}{4} \text{ m}^3 / (\text{kmol} \cdot \text{s}) \quad (76)$$

$$k_I(T_{hip}) = \frac{k_I(T = 293,15 K)}{2} \text{ m}^3 / (\text{kmol} \cdot \text{s}) \quad (77)$$

$$k_t^M(T_{hip}) = \frac{k_t^M(T = 293,15 K)}{40} \text{ m}^3 / (\text{kmol} \cdot \text{s}) \quad (78)$$

$$k_t^A(T_{hip}) = \frac{k_t^A(T = 293,15 K)}{40} \text{ s}^{-1} \quad (79)$$

Note que, segundo a literatura, esperaríamos que uma redução na temperatura contribuísse para a formação de oligômeros maiores (JAMES e DAIN, 1988). Desta forma:

$$T_{hip} < 293,15 K$$

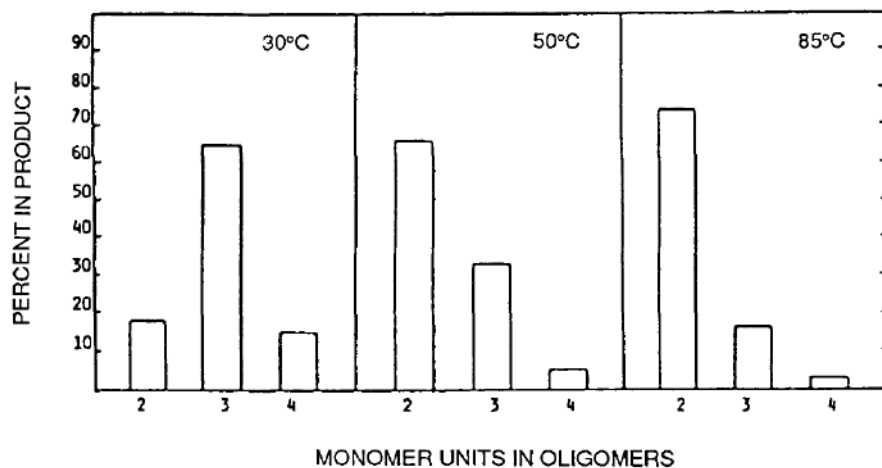


Figura 27 – Distribuição de oligômeros em função da temperatura (JAMES e DAIN, 1988)

A justificativa por trás disso seria que temperaturas mais baixas teriam o efeito de aumentar a estabilidade dos intermediários da reação, promovendo a propagação das cadeias.

À parte da mudança nas constantes cinéticas, a segunda simulação segue as mesmas hipóteses e condições iniciais da primeira. Como não sabemos T_{hip} não há como assumir, no cálculo do calor da reação, que o termo relativo à capacidade calorífica dos reagentes e produtos é desprezível face à energia de formação deles. Não obstante, também não teria como calcular o quanto esse termo vale sem T_{hip} . Desta forma, continua-se a desprezá-lo e o rigor da termodinâmica dirá que os gráficos relacionados ao calor de reação devem ser lidos como simplesmente a diferença entre a entalpia de formação dos produtos e a dos reagentes, que talvez nesse caso também possa ser aproximada como o calor da reação em si.

4.1.2.1. CSTR

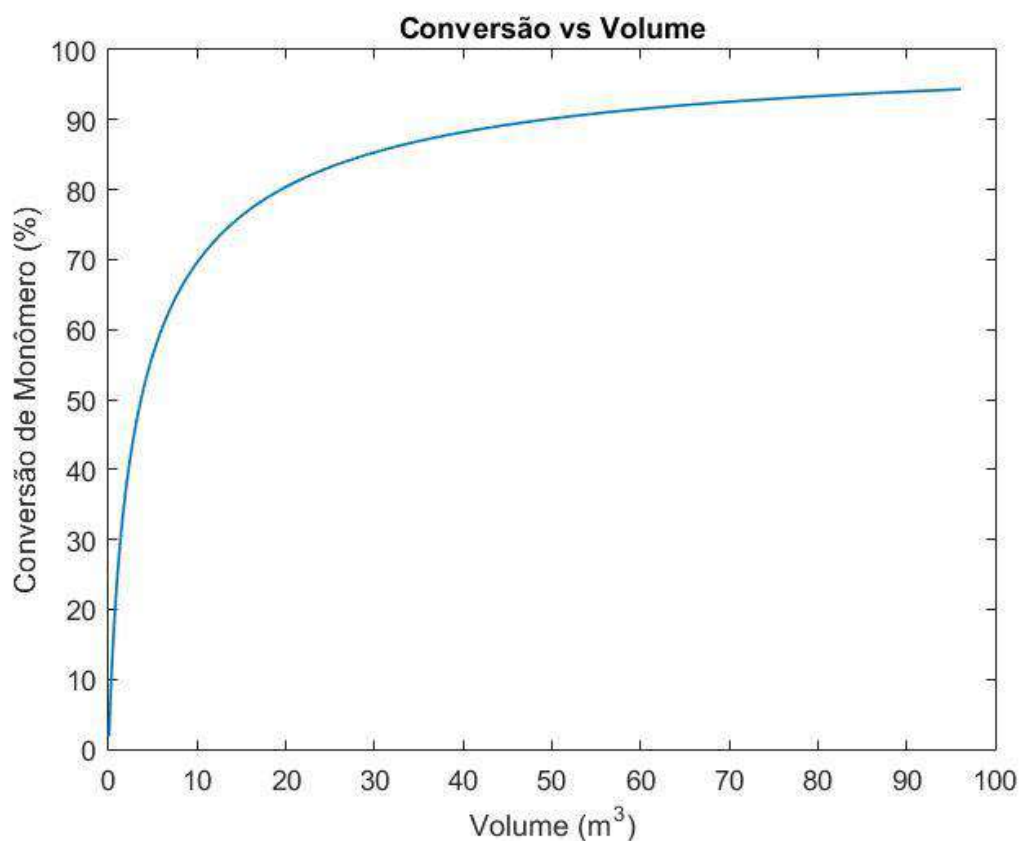


Figura 28 – Curva de conversão de monômero em função do volume para um reator CSTR com constantes cinéticas modificadas

Aqui observamos 70% de conversão para um volume de 10 m³, enquanto que na primeira simulação ocorria uma conversão de 77%, cerca de 10% superior. De forma geral, as

constantes cinéticas menores resultaram numa menor conversão para um mesmo volume do equipamento.

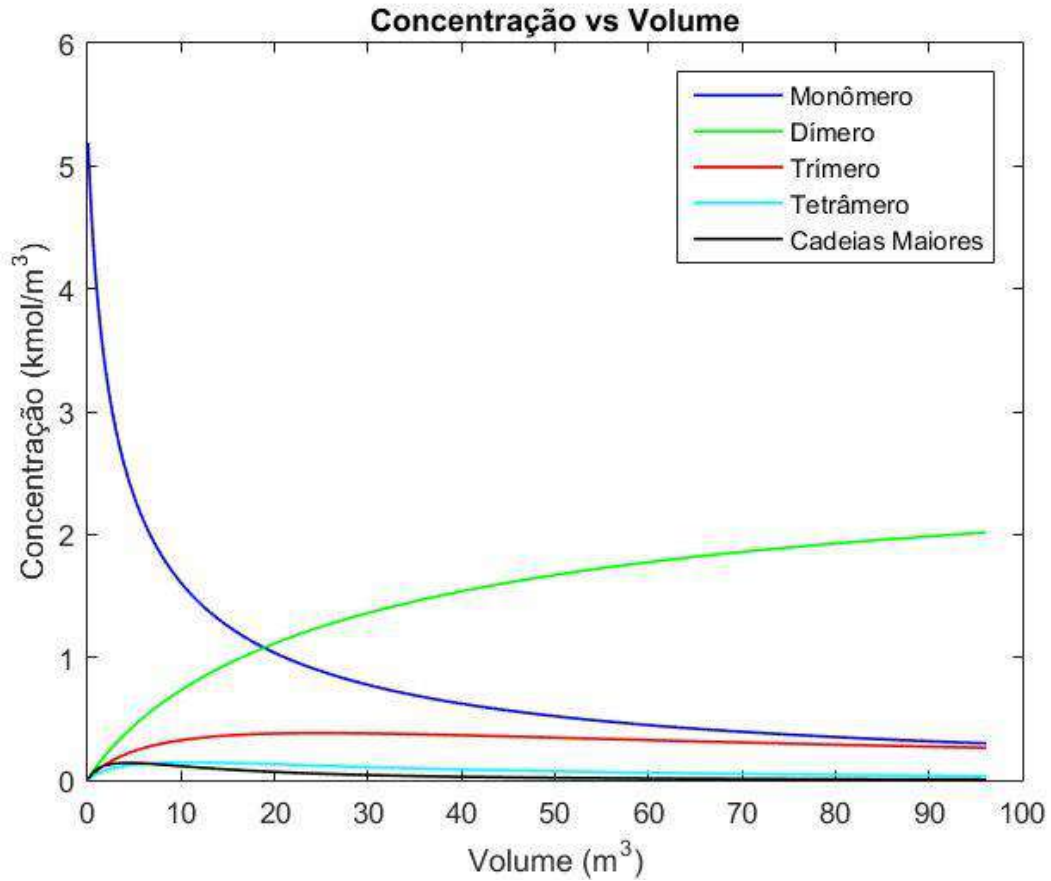


Figura 29 – Curva de concentração de cada oligômero produzido em função do volume em um reator CSTR com constantes cinéticas modificadas

Com as novas constantes, percebe-se a formação de oligômeros maiores dentro do reator. No entanto, além do dímero continuar sendo a espécie produzida em maior quantidade, nota-se que a produção de trímero alcança um valor máximo para um reator de 20m³ e então permanece nesse patamar independentemente do tamanho do reator. Paralelamente, todas as cadeias com mais de três meros exibem um comportamento similar ao do trímero na primeira simulação. A concentração delas passa por um máximo a um dado volume e a partir disso ela tende a ser cada vez menores conforme se aumenta o tamanho do equipamento.

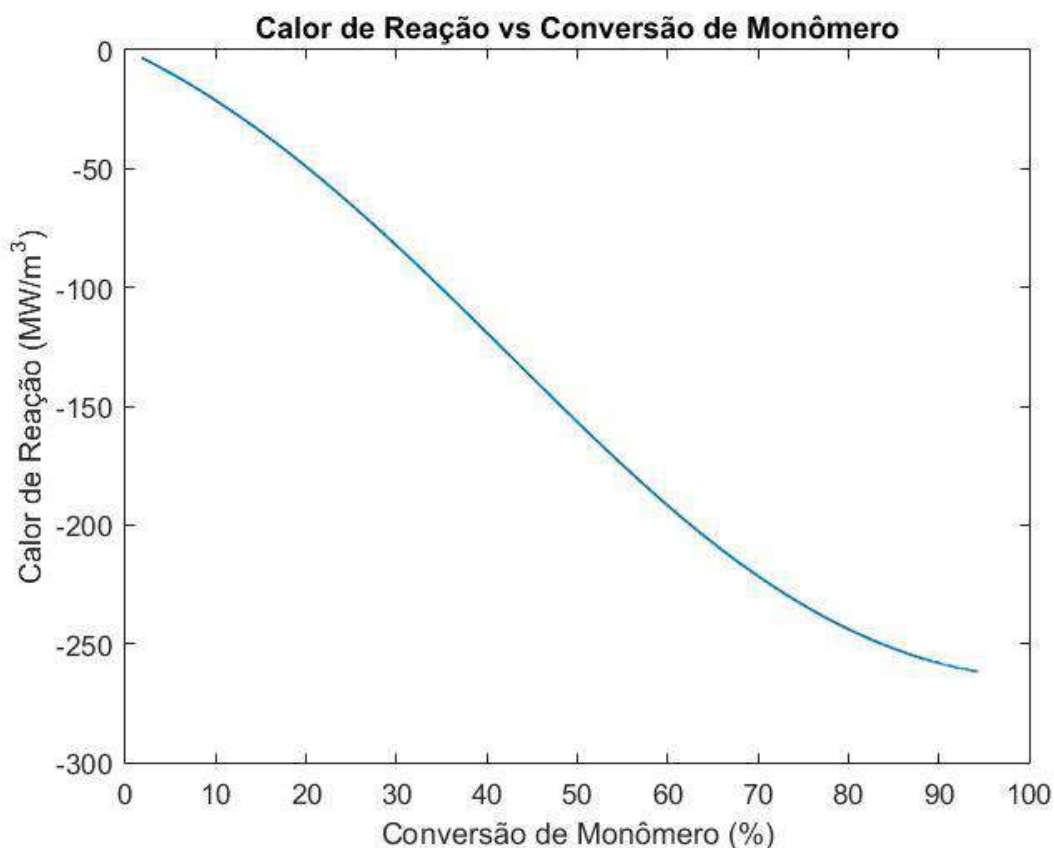


Figura 30 – Curva de calor da reação em função da conversão de monômero em um reator CSTR com constantes cinéticas modificadas

Aqui se percebe que o calor de reação, por m^3 , já não apresenta um comportamento linear. Isso é justificável com base que, para os novos valores das constantes, temos a formação de cadeias de diferentes tamanhos, embora o dímero continue sendo o produto mais gerado. Desta forma, fica evidente que o calor de reação é função não apenas da quantidade de monômero convertida como também da distribuição de tamanhos de cadeia.

É possível perceber que a inclinação da curva vai aumentando conforme um maior grau de conversão é atingido, até cerca de 60% de conversão, ponto a partir do qual ela começa a ficar menos inclinada. Isso é compatível com o tamanho das cadeias geradas. Para volumes menores que $10m^3$, a conversão de monômero não chega a 70% e há a formação de cadeias de diversos tamanhos. No entanto, conforme o volume do reator aumenta e a conversão fica cada vez maior, a corrente de saída passa a ser constituída por uma quantidade cada vez menor de cadeias maiores, eventualmente sendo composta praticamente por produtos de 2 ou 3 meros.

4.1.2.2. Batelada

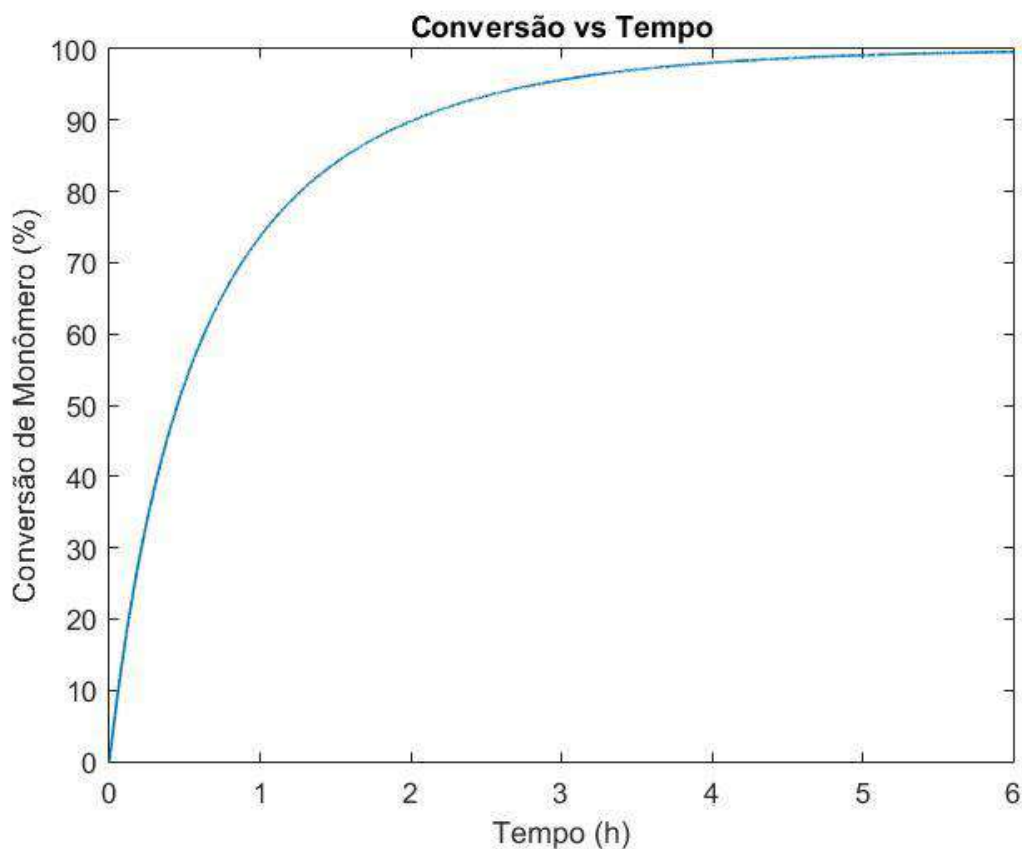


Figura 31 – Curva de conversão de monômero em função do tempo para um reator batelada com constantes cinéticas modificadas

Reduzir o valor das constantes cinéticas através de uma diminuição hipotética da temperatura resultou numa cinética de reação mais lenta. O sistema, que antes levava cerca de 3h para converter quase todo o monômero, agora leva aproximadamente o dobro de tempo.

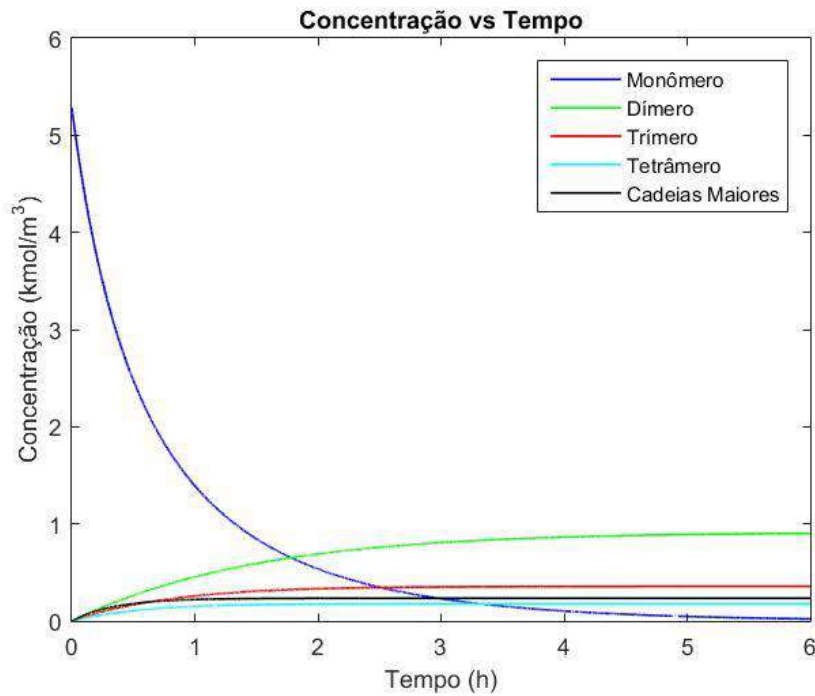


Figura 32 – Concentração dos oligômeros em função do tempo em um reator batelada com constantes cinéticas modificadas

Com os novos valores para as constantes, a simulação levou à formação de cadeias maiores, embora o dímero continue sendo o produto predominante. De forma similar ao que ocorreu no caso anterior, enquanto a concentração das cadeias maiores é cada vez menor conforme o volume do CSTR aumenta no reator batelada elas permanecem presentes no meio reacional até o final do processo.

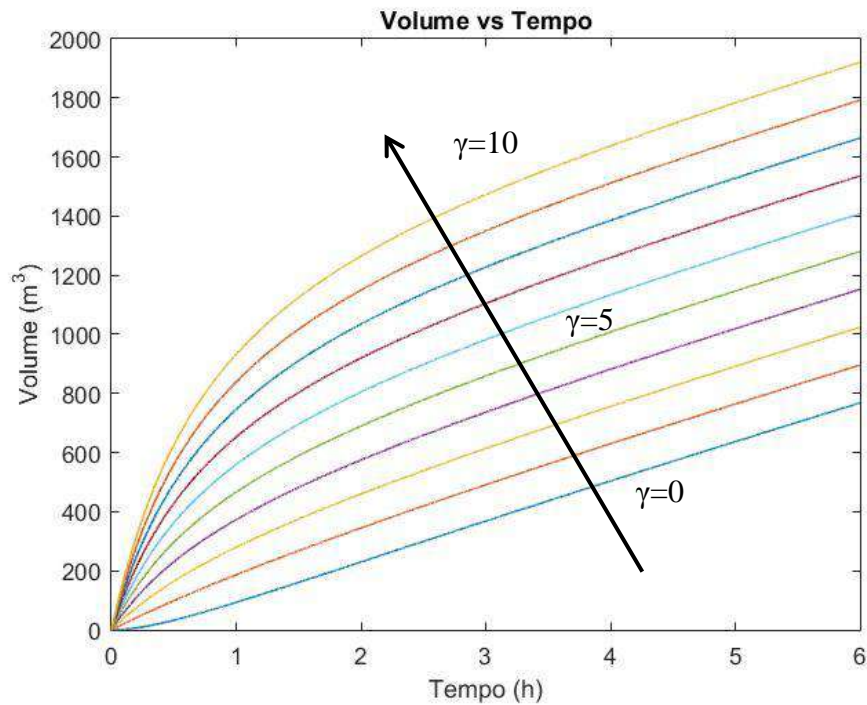


Figura 33 – Volume do reator em função do tempo para um reator batelada com constantes cinéticas modificadas

O maior tempo de reação necessário para se atingir uma determinada conversão fez com que o volume dos reatores aumentasse, para um dado tempo reacional, a fim de manter a planta operando continuamente, em relação à primeira simulação. Podemos observar, por exemplo, que, na curva de tempo de parada $\gamma = 5$, o volume calculado é de 540 m^3 para um tempo reacional de 1h, em face de 420 m^3 para a primeira simulação. Para esse ponto, o volume foi cerca de 28,6% maior.

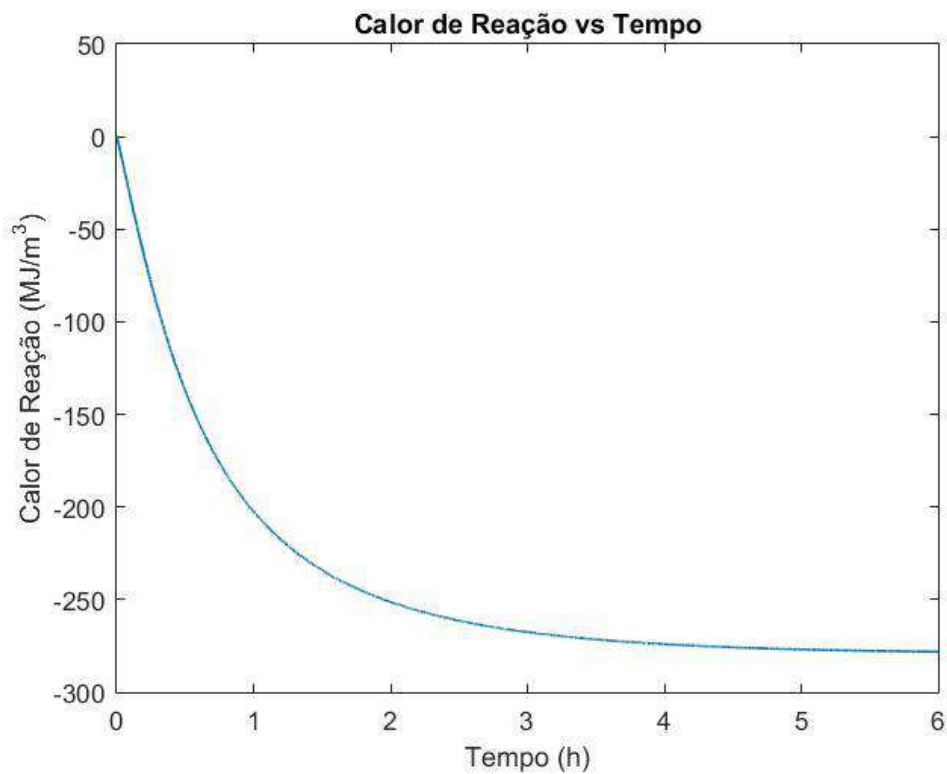


Figura 34 – Calor de reação em função do tempo para um reator batelada com constantes cinéticas modificadas

Embora o tempo reacional para se atingir uma mesma conversão de 1-deceno tenha aumentado, continua claro que a maior parte desse calor é liberada logo nas primeiras horas da reação, durante as quais se processa a maior parte da oligomerização.

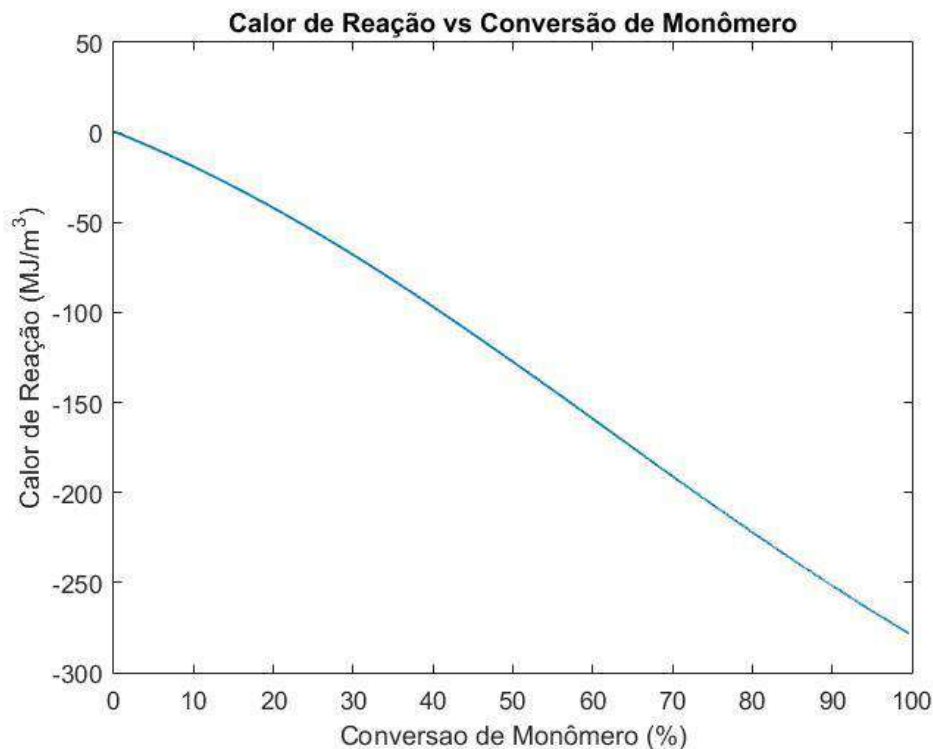


Figura 35 – Calor de reação em função da conversão de monômero para um reator batelada com constantes cinéticas modificadas

Podemos perceber que, assim como ocorreu no CSTR, na segunda simulação evidencia-se a dependência do calor de reação não apenas com a conversão do monômero mas também com o tamanho das cadeias formadas. Nota-se que a curva vai ficando cada vez mais inclinada para um curto tempo reacional. No entanto a partir de aproximadamente 40% de conversão, o que é alcançado em menos de meia hora, um aumento na conversão de monômero não impacta mais o tamanho da maior cadeia presente no sistema e a curva do gráfico acima assume um comportamento linear.

4.2. Avaliação do Modelo

O ponto mais notório do modelo é sua incompatibilidade no que tange a proporção entre as cadeias oligoméricas produzidas. Nos artigos utilizados, se observa que na distribuição de cadeias do produto final têm-se uma maior riqueza na percentagem de trîmero em comparação com todos os outros tamanhos de cadeia à baixas temperaturas e alto tempo de reação (alta conversão de monômero), como na Figura 36 – Distribuição de oligômeros

como fração molar em função do tempo, o que não foi observado em nenhuma das simulações acima.

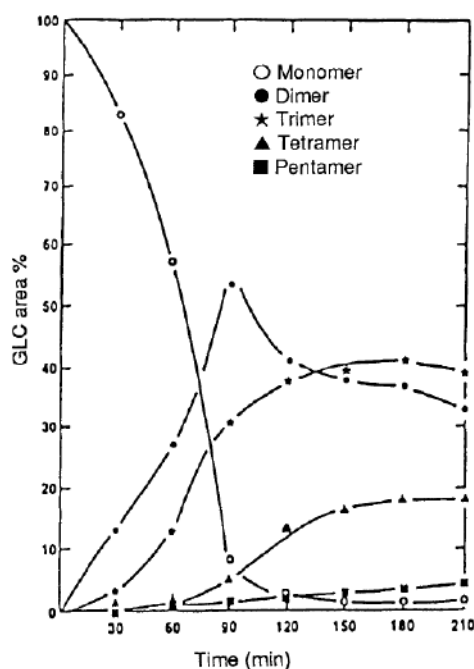


Figura 36 – Distribuição de oligômeros como fração molar em função do tempo (SHUBKIN, BAYLERIAN e MALER, 1980)

Uma comparação entre as simulações realizadas neste trabalho e os cenários experimentais que foram usados para fazer a estimação dos parâmetros cinéticos pode ser encontrada na Tabela 10.

| Cenário | Sim.1 | Sim.1 | Sim.2 | Sim.2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Pressão Parcial de BF3 (kgf/cm ²) | 1 | 1 | 1 | 1 | 0,5 | 0,5 | 1 | 1 | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,1 |
| Temperatura (°C) | 20 | 20 | Thip | Thip | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Tempo (h) | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 8 | 1 | 2 | 1 | 8 | 1 | 4 |
| Conversão de Monômero (%) | 80,7 | 96,0 | 73,7 | 89,9 | 52,8 | 99,9 | 87,3 | 98,6 | 35,7 | 89,2 | 24,9 | 53,2 |
| C20 (%) | 93,0 | 93,9 | 41,9 | 48,3 | 4,6 | 1,1 | 2,7 | 1,3 | 11,8 | 3,5 | 11,1 | 5,5 |
| C30 (%) | 6,4 | 5,6 | 23,9 | 23,2 | 57,0 | 37,9 | 50,3 | 39,3 | 66,0 | 58,5 | 68,3 | 66,1 |
| C40+ (%) | 0,6 | 0,5 | 34,2 | 28,5 | 38,4 | 61,0 | 47,0 | 59,4 | 22,2 | 38,0 | 20,6 | 28,4 |

Tabela 10 – Comparação entre as simulações realizadas e os cenários experimentais utilizados.

O mecanismo proposto envolve uma série de reações em série e em paralelo, sendo razoável supor que a concentração da espécie n atinja um valor máximo em um determinado instante t_c , conforme evidenciado na Figura 36.

Pois ao passo que essas cadeias são produtos, são também reagentes. Matematicamente, esse pico é um ponto de máximo e implica que t_c é um ponto crítico da função $C_n(t)$ (STEWART, 2008):

$$\left. \frac{dC_n}{dt} \right|_{t=t_c} = 0$$

O balanço mássico por componente do reator em batelada considerado nos mostra que a variação da concentração molar de uma cadeia de oligômero formada a partir de n unidades monoméricas em relação ao tempo é dada pela equação (40).

$$r_{p_i} = \frac{dC_n}{dt} = \alpha^{i-1} [R_1] (k_t^M [M] + k_t^A) \quad (40)$$

No ponto crítico:

$$r_{p_n} = \alpha^{n-1} [R_1^+] (k_t^M [M] + k_t^A) = 0$$

Para isso ser verdade, é preciso que:

$$\alpha^{n-1} [R_1^+] = 0$$

Ou:

$$(k_t^M [M] + k_t^A) = 0$$

Para a primeira equação ser verdadeira, $\alpha = 0$ ou $[R_1^+] = 0$. Se:

$$\alpha = \frac{k_p [M]}{k_p [M] + k_t^M [M] + k_t^A} = 0$$

Sendo, por definição:

$$k_p, k_t^M, k_t^A > 0$$

$$[M] \geq 0$$

Segue que α só pode ser 0 caso todo o monômero tenha sido convertido. Não obstante, na prática o ponto crítico t_c é observado enquanto ainda há 1-deceno presente no meio reacional. Por outro lado, se:

$$[R_1^+] = \frac{k_I C_0 \cdot (k_t^M * [M] + k_t^A)}{k_p \cdot k_t^A} = 0$$

Sendo, por definição:

$$k_I > 0$$

$$C_0 \geq 0$$

Assim $[R_1^+]$ só pode ser nulo caso não haja complexo, ou seja, catalisador, no meio, o que é um absurdo, pois sem complexo catalítico a reação não estaria se processando (MARTY e ENGELHARD, 1985). A outra possibilidade é que:

$$(k_t^M \cdot [M] + k_t^A) = 0$$

Que é a segunda equação original. Isso é verdade apenas para:

$$[M] = -\frac{k_{transf,A}}{k_{transf,M}}$$

O que é impossível, pois além de concentrações não poderem ser negativas, $[M]$ não é constante. Segue então que só teríamos ponto crítico para $\alpha \rightarrow 0$, ou seja, uma assíntota horizontal, o que impede que haja um ponto de máximo global da concentração de oligômeros, conforme evidenciado na literatura.

Diversos fatores podem ter contribuído para o insucesso do modelo usado. Primeiramente, quanto ao mecanismo:

- I. Ele foi criado com base em conceitos usualmente aplicados à cinética de polimerização. Na oligomerização em questão, talvez não possamos considerar apenas a existência de uma só constante de propagação, de transferência de carga para o monômero e de transferência de carga para o ânion para o mecanismo todo, havendo a necessidade de se distinguir as diferentes constantes cinéticas de cada reação.
- II. Visando a simplicidade do modelo, muitas reações que talvez ocorram na prática foram desprezadas. Isomerizações, como a migração da ligação dupla, a metilação e o rearranjo cíclico da cadeia, reações entre as cadeias vivas oligoméricas e a transferência de carga para outras espécies além do monômero e do complexo catalisador podem ser importantes para descrever o mecanismo (SHUBKIN, 1980).
- III. Todas as reações envolvendo os alcenos foram assumidas irreversíveis. Na prática, é possível que alguma dessas reações tenham dinâmicas de equilíbrio que não permitam aproximá-las como irreversíveis, o que levaria à existência de mais reações para descrever o mecanismo.

Isso tudo pode interferir não só no próprio equacionamento das taxas de formação dos produtos e de consumo de monômero, mas também nas espécies intermediárias existentes no meio reacional.

Em segundo lugar, quanto a considerações matemáticas:

- IV. A hipótese de estado pseudo-estacionário para reatores em batelada podem não valer na prática, o que afetaria todo o desenvolvimento das equações do modelo.
- V. A passagem dos parâmetros A' , B' e C através das equações (53), (54), (55) e (58) para as constantes cinéticas pode ter sido inadequada, não sendo elas linearmente independentes. É possível que uma melhor equação a ser usada tivesse sido a razão entre cadeias vivas
- VI. A falta do balanço energético dos reatores pode ter sido um fator na falha do modelo, sendo a distribuição de oligômeros extremamente sensível à temperatura e o calor da reação, que afeta a temperatura, sensível aos tamanhos de cadeia dos produtos.

Em terceiro lugar, os dados experimentais utilizados podem ter sido ruins, valendo frisar a extrema dificuldade em encontrar dados cinéticos na literatura existente, como curvas de consumo de monômero.

Ainda buscou-se fazer variações nas constantes cinéticas, mas os resultados obtidos foram semelhantes aos das simulações realizadas, sobretudo no que tange a não conformidade com os dados empíricos em relação à distribuição de produtos da oligomerização.

5. Conclusão

Formulou-se um modelo cinético para descrever o processo de síntese de polialfaolefinas catalisado por BF_3 para um reator CSTR e um reator batelada, ambos a 20°C e isotérmicos. Em ambos viu-se uma grande conversão de monômero para dímero, e pouquíssima concentração de oligômeros de maior cadeia, o que vai contra a literatura, que descreve o óleo base como sendo mais rico em trîmero (SHUBKIN, BAYLERIAN e MALER, 1980) (JAMES e DAIN, 1988) (MAKOTO, TATSUYA e TAKAYOSHI, 1998).

Após essas simulações, foram feitas novas tentativas diminuindo o valor das constantes cinéticas, o que representaria uma temperatura inferior à utilizada na primeira simulação. De acordo com a literatura (JAMES e DAIN, 1988), uma redução na temperatura tende a favorecer a formação de oligômeros de cadeias maiores, o que de fato foi observado, embora a percentagem de dímero no produto final tenha continuado sendo a maior dentre todos os oligômeros, em desacordo com a bibliografia utilizada.

Exauridas as possibilidades, muitos são os fatores que podem ter contribuído para a falha do modelo, sendo os mais prováveis:

- as reações desprezadas ao longo do desenvolvimento, como transferência de carga das cadeias vivas para outras espécies que não o monômero e o ânion.
- o mecanismo não é suficientemente adequado para explicar a reação, podendo haver a necessidade de modelar reações de isomerização das cadeias (SHUBKIN, BAYLERIAN e MALER, 1980).
- a passagem dos parâmetros A' , B' e C para as constantes cinéticas k_I , k_p , k_t^M e k_t^A , sendo as equações utilizadas insuficientes para resolver o sistema não-linear.
- a falta de dados experimentais bem detalhados na literatura.

Não obstante, o cálculo através da teoria de grupos, para a entalpia de formação molar dos alcenos envolvidos, bem como de suas respectivas capacidades caloríficas, permitiria a resolução do balanço energético do reator caso o modelo tivesse funcionado. Se a estequiometria da oligomerização for conhecida para uma dada cinética reacional, independentemente do mecanismo que governa o processo e do catalisador empregado, se

pode prever, com base no calor de reação estimado, a energia liberada ao sistema, visto que a entalpia é uma função de estado.

Analisando as possíveis fontes de discrepância entre as simulações realizadas e dados qualitativos e quantitativos encontrados na literatura, algumas sugestões para trabalhos futuros com objetivo de elucidar sua validade são:

- A realização de trabalhos experimentais que busquem obter as curvas cinéticas da reação de oligomerização, permitindo uma melhor estimativa das constantes cinéticas.
- Um trabalho focado exclusivamente na estimativa das constantes cinéticas, variando algumas hipóteses utilizadas como a de que essas constantes são as mesmas em reações para diferentes tamanhos de cadeia, ou substituindo a equação (58) pela razão entre cadeias mortas de diferentes tamanhos (ou pela razão entre cadeias vivas de diferentes tamanhos).
- Considerar a existência de reações paralelas adicionais para descrever o mecanismo do processo, incluindo por exemplo o rearranjo cíclico das cadeias vivas.

6. Bibliografia

AKATSU, M.; MIYAJI, S.; KAWAMURA, T. **Process for producing olefin oligomer**. US 5,191,140, 2 Março 1993.

BAIN & COMPANY; GAS ENERGY. **Potencial de Diversificação da Indústria Química Brasileira, Relatório 6 - Modelo Econômico-Financeiro: Polialfaolefina**. Rio de Janeiro, p. 14. 2014.

BARTELS, T. et al. Lubricants and Lubrication. In: _____ **Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 6. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH&Co., v. 20, 2003. p. 71-254.

BRENNAN, J. A. **Polymerization of olefins with BF₃**. US 3,382,291, 7 Maio 1968.

BRENNAN, J. A. **Oligomerization of olefins with boron trifluoride**. US 3,769,363, 30 Outubro 1973.

CARRETEIRO, R. P.; BELMIRO, P. N. A. **Lubrificantes & Lubrificação Industrial**. Rio de Janeiro: Interciência : Petrol, 2008.

COHEN, N. Revised Group Additivity Values for Enthalpies of Formation (at 298 K) of Carbon-Hydrogen and Carbon-Hydrogen-Oxygen Compounds. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 25 (6), p. 1411, 1996.

CUPPLES, B. L.; HEILMAN, W. J.; KRESGE, N. **Method of making alpha-olefin oligomers**. US 4,045,508, 30 Agosto 1977.

FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados**. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 4. ed. Westford: Prentice Hall, 2010.

HAMMOND, P. **MIT Opencourseware**, 2006. Disponível em: <https://ocw.mit.edu/courses/chemical-engineering/10-569-synthesis-of-polymers-fall-2006/lecture-notes/lec25_11132006.pdf>. Acesso em: Julho 2017.

HOPE, K. Synthetic Lubricants. **STLE Houston**, 2011. Disponível em: <<http://www.stlehouston.com/2HoustonSTLE/2011->

2012/Program/Synthetics%20STLE%20Houston%20Nov%209%202011.pdf>. Acesso em: Julho 2017.

JAMES, B. D.; DAIN, C. J. Process variables in the manufacture of polyalphaolefins. **Lubrication Science**, v. 5, p. 187-196, Outubro 1988.

KNIFTON, J. F.; SANDERSON, J. R.; DAI, P. E. Olefin Oligomerization via zeolite catalysis. **Catalysis Letters**, v. 28, p. 223-230, 1994.

MAKOTO, A.; TATSUYA, K.; TAKAYOSHI, K. **Process for producing olefin oligomer**. EP0497206, 1998.

MALONEY, J. O. Conversion factors and mathematical symbols. In: _____ **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Companies, Inc., 2008.

MARTY, C.; ENGELHARD, P. Valorisation des olefines: oligomerisation catalysee par le trifluorure de bore. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 20, p. 241-252, 1985.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem Compound Database**. Disponivel em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-decene#section=Top>>. Acesso em: Julho 2017.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem Compound Database**. Disponivel em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6356>>. Acesso em: Julho 2017.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem Compound Database**. Disponivel em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/263>>. Acesso em: Julho 2017.

NORIA CORPORATION. **Machinery Lubrication**, 2001. Disponivel em: <<http://www.machinerylubrication.com/Read/213/iso-viscosity-grades>>. Acesso em: Julho 2017.

PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A. **Lubrificantes Fundamento e Aplicações**. [S.l.]: [s.n.], 1999.

PINTO, J. C.; LAGE, P. L. C. **Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química**. Rio de Janeiro: e-papers, 2001.

PIRRO, D. M.; WESSOL, A. A. **Lubrication Fundamentals**. 2. ed. Nova York: Marcel Dekker, Inc., 2001.

RAY, S.; RAO, P. V. C.; CHOUDARY, N. V. Poly- α -olefin-based synthetic lubricants: a short review on various synthetic routes. **Lubrication Science**, v. 24, p. 23-44, Janeiro 2012.

SABBE, M. K. et al. Group additive values for the gas phase standard enthalpy of formation of hydrocarbons and hydrocarbon radicals. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 109 (33), p. 7466-7480, 2005.

SANCHES, H. L. **Análise Matemática de Modelos de Polimerização**. PEQ/COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, p. 246. 2007.

SCHMAL, M. **Cinética e Reatores**. 2. ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2013.

SHUBKIN, R. L.; BAYLERIAN, M. S.; MALER, A. R. Olefin Oligomer Synthetic Lubricants: Structure and Mechanism of Formation. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 19, p. 15-19, 1980.

STEWART, J. **Calculus**. 6. ed. [S.l.]: Thomson Brooks/Cole, 2008.

WANG, D. et al. A highly selective route to linear α olefins from biomass-derived lactones and unsaturated acids. **Chemical Communications**, v. 63, p. 7040-7042, Agosto 2013.

YADAV, D. G.; DOSHI, N. S. Development of a green process for poly- α -olefin based lubricants. **Green Chemistry**, v. 6, p. 528-540, 4 Outubro 2002.

APÊNDICE A – Programa para cálculo das constantes cinéticas

```
clc
clear all
b1 = 10.56533828;
b2 = 5.28266914;
b3 = 2;
AA = 1763.53882041235; % -10.1484179554118;
BB = 377.319827413822; % -1.28825598572113;
CC = 0.0411419333506153; % 0.0540316414062293;
DD = 0.00522574145231606*0.2;
tt1 = 3600;
tt2 = 4*3600;
RR = (1-0.249)/(1-0.532);
x = zeros(1,3);
x0 = [10^0 10^0 10^0];
ff = @(x)parametroscineticos(x, b1, b2, b3, AA, BB, CC, DD, tt1, tt2, RR);
options = optimoptions(@fsolve, 'MaxIter',10000, 'MaxFunEvals',10000, 'TolX',
0.000000001);
[x,fval]=fsolve(ff, x0,options)
```

APÊNDICE B – Programa para relações das constantes cinéticas

```
function F = parametroscineticos( x, a1, a2, a3, A, B, C, D, t1, t2, R)
F = [ a1*x(3)-A*(a2*x(1)+a1*x(2));
      a2*x(1)+a3*x(3)+a1*x(2)-B*(a2*x(1)+a1*x(2));
      (a2*x(1)+a3*x(3)+a1*x(2))*exp(C*D*t2)-1-
      R*((a2*x(1)+a3*x(3)+a1*x(2))*exp(C*D*t1)-1)];
end
```

APÊNDICE C – Programa para simulação do reator CSTR

```
%Script para simular o reator CSTR
clear all
clc

N = 10;%30 %Numero maximo, em horas, para o tempo espacial, no caso 1. No
caso 2, usamos o valor de 30 para N
P = 10; %Tamanho maximo de cadeia do oligômero considerada para o
cálculo
h = 0.01; %Passo usado para o incremento de Tau
sta = 0.01; %Tau inicial
fat = 1/h; %Fator para corrigir o tamanho dos vetores

Densidade = 741; %Do deceno, em kg/m^3

%Parâmetros Operacionais
PAO = 30000; %Toneladas
top = (3*365-6*7)/3*24; %Horas/ano
W = PAO/top*1000/3600; %kg/s
v = W/Densidade; %m^3/s

%Parâmetros Cinéticos e o fator pelo qual eles foram divididos no caso 2
%está no comentário adjacente a cada constante
kI = 0.02057; %/2; %Constante de iniciação
kp = 0.4234; %/4; %Constante de propagação
kta = 16.78; %/80; %Constante de transferência para o ânion
ktm = 0.2022; %/80; %Constante de transferência para o monômero

%Condição inicial
C0 = 0.01044; %Concentração inicial de complexo (catalisador),
equivalente a uma pressão parcial de BF3 de 0,1 bar
M0 = 5.283; %Concentração inicial de monômero

%Iniciação dos vetores e funções
M = @(Conv) M0*(1-Conv); %Concentração de monômero em função da
conversão
Conversao = zeros(1,N*fat); %Conversão do monômero
Concentracoes = zeros(P,N*fat); %Concentração de cada espécie presente
no reator
Volume = zeros(1,N*fat); %Volume do reator
Calor = zeros(1,N*fat); %Calor da reação
Grandes = zeros(1,N*fat); %Soma das concentrações das cadeias com
5 ou mais meros
Entalpia = zeros(1,P); %Entalpias de formação molar dos
alcenos
Entalpia(1) = -173.8; %Entalpia de formação molar do 1-
deceno, MJ/kgmol
for i = 1:P-1;
    Entalpia(i+1) = -261.7*(i+1)+76.1; %Entalpia de formação molar do
oligômero de cadeia N
end

options = optimoptions(@fsolve,'MaxIter',2000,'MaxFunEvals',2000,'TolX',
0.000000001,'TolFun',0.000000001);

Tau = 3600*[sta:h:N]; %Convertendo Tau para segundos

Rtotal = @(Conv) (kp*M(Conv)+ktm*M(Conv)+kta)*kI*C0/(kp*kta);
%Concentração total de intermediários R+
```

```

R1 = @(Conv) (kI*C0*(ktm*M(Conv)+kta))/(kp*kta);
%Concentração de intermediários R1+
alpha = @(Conv) kp*M(Conv)/(kp*M(Conv)+ktm*M(Conv)+kta); %Alpha
é o fator da PG para a concentração dos intermediários
RM = @(Conv) -kI*C0*M(Conv)+ktm*M(Conv)*R1(Conv) -
(kp+ktm)*M(Conv)*Rtotal(Conv); %Taxa de consumo do monômero
x0 = 0.01; %Chute inicial para a conversão
g0 = 0.0000001; %Chute inicial para a concentração dos oligômeros
%Para uma dada condição de entrada especificada (concentração inicial de
%monômero e vazão volumétrica) e de catalisador, calcula-se a conversão
%gerada especificando-se um tempo espacial Tau
for i = 1:N*fat
    f = @(Conv) ((-Tau(i)*RM(Conv))/(M0*Conv)-1);
    Conversao(i) = fsolve(f, x0, options); %Conversão do
    reator CSTR para um determinado tempo espacial Tau
    Volume(i) = Tau(i)*v; %Volume do reator
    com tempo espacial Tau e vazão volumétrica v
    Conv = Conversao(i); %Conversão
    calculada
    Concentracoes(1,i) = M(Conv); %Concentração de
    monômero no reator e na saída do equipamento, dada a reação
    Calor(i) = -(M0-Concentracoes(1,i))*Entalpia(1); %Calor dos
    reagentes
    %Cálculo da concentração dos produtos no sistema dada a conversão que
    %foi determinada para o tempo espacial do reator em questão
    for j=2:P
        RP = R1(Conv)*(ktm*M(Conv)+kta)*alpha(Conv)^(j-1); %Taxa de
        formação dos produtos de cadeia composta por j mênos
        g = @(Cpn) ((Tau(i)*RP)/(Cpn)-1);
        Concentracoes(j,i) = fsolve(g, g0, options); %Concentração
        do oligômero de cadeia j proveniente da reação
        Calor(i) = Calor(i)+Concentracoes(j,i)*Entalpia(j); %Calor da
        reação para o tempo espacial i
    end
    clear Conv
end
%Agrupando os oligômeros com 5 ou mais mênos em um único termo, para todos
%os tempos espaciais considerados
if P>4
    for i = 1:N*fat
        for j=5:P
            Grandes(i) = Grandes(i)+Concentracoes(j,i);
        end
    end
end
%Gráficos para ilustrar o resultado da simulação
close(figure(1))
close(figure(2))
close(figure(3))
close(figure(4))
figure(1)
plot(Volume,Conversao*100,'LineWidth',1)
xlabel('Volume (m^3)')
ylabel('Conversão de Monômero (%)')

```

```

title('Conversão vs Volume')
figure(2)
plot(Volume,Concentracoes(1,:), 'b-',Volume,Concentracoes(2,:), 'g-
',Volume,Concentracoes(3,:), 'r-',Volume,Concentracoes(4,:), 'c-
',Volume,Grandes, 'k-', 'LineWidth',1)
xlabel('Volume (m^3)')
ylabel('Concentração (kmol/m^3)')
title('Concentração vs Volume')
legend('Monômero', 'Dímero', 'Trímero', 'Tetrâmero', 'Cadeias Miores')
figure(3)
plot(Volume,Calor, 'LineWidth',1)
xlabel('Volume (m^3)')
ylabel('Calor de Reação (MW/m^3)')
title('Calor de Reação vs Volume')
figure(4)
plot(Conversao*100,Calor, 'LineWidth',1)
xlabel('Conversão de Monômero (%)')
ylabel('Calor de Reação (MW/m^3)')
title('Calor de Reação vs Conversão de Monômero')

```

APÊNDICE D – Programa para simulação do reator batelada

```
%Script para simular o reator batelada
clear all
clc

N = 3*3600;           %Tempo máximo de reação, em segundos, para o caso 2
usou-se 10*3600
P = 10;              %Tamanho maximo de cadeia do oligômero considerada
para o cálculo
MM = 140.27;         %Massa molar do deceno, em kg/kgmol
U = 10;              %Número de curvas de V a serem traçadas por conta
da variação do parâmetro gama
h = 1;               %Passo incremental para o Gama, em horas
sta = 0;             %Gama inicial, em horas

%Parâmetros Operacionais
PAO = 30000;         %Toneladas
top = (3*365-6*7)/3*24; %Horas/ano
W = PAO/top*1000/3600; %kg/s
Gama = 3600*[sta:h:U]; %Segundos

%Parâmetros Cinéticos e o fator pelo qual eles foram divididos no caso 2
%está no comentário adjacente a cada constante
kI = 0.02057;%/2;    %Constante de iniciação
kp = 0.4234;%/4;    %Constante de propagação
kta = 16.78;%/80;   %Constante de transferência para o ânion
ktm = 0.2022;%/80;  %Constante de transferência para o monômero

%Condição inicial
C0 = 0.01044;       %Concentração inicial de complexo (catalisador)
M0 = 5.283;         %Concentração inicial de monômero

t = [1:N];          %Tempo de reação
M = [1:N];          %Concentração do monômero
Volume = [1:N];     %Volume total do meio reacional de todos os
reatores bateladas operando na planta

Calor = zeros(1,N); %Calor de reação
Conversao = zeros(1,N); %Conversão
p999 = zeros(1,N);
ConcentracaoDeMerosProduto = zeros(1,N);
Concentracao = zeros(P-1,N); %Conversão
Entalpia = zeros(1,10); %Entalpia molar de formação dos alcenos
envolvidos
Entalpia(1) = -173.8; %Entalpia molar de formação do 1-deceno
Mt = @(t) (2*kta*M0)/((kp*M0 + 2*ktm*M0 + 2*kta)*exp(2*kI*C0*t) -
(kp+2*ktm)*M0); %Concentração do monômero em função do tempo segundo a
solução analítica da EDO

for i = 1:9;
    Entalpia(i+1) = -261.7*(i+1)+76.1; %Conforme previsto pela teoria de
grupos
end

%Usamos o ode45 para resolver a EDO referente à concentração de cada
%oligômero no reator como função do tempo
tspan = [1:N];
p0 = 0;
for i = 1:P-1
```

```

[t,pi] = ode45(@(t,pi) ((kp*Mt(t))/(kp*Mt(t) + ktm*Mt(t) +
kta))^i*(kI*C0*(ktm*Mt(t)+kta))/(kp*kta)*(ktm*Mt(t)+kta), tspan, p0);
Concentracao(i,1:N) = transpose(pi);
end
for i = 1:N
M(i) = (2*kta*M0)/((kp*M0 + 2*ktm*M0 + 2*kta)*exp(2*kI*C0*t(i)) -
(kp+2*ktm)*M0);
alpha = (kp*M(i))/(kp*M(i) + ktm*M(i) + kta);
R1 = (kI*C0*(ktm*M(i)+kta))/(kp*kta);
Conversao(i) = (M0 - M(i))/M0;
%Cálculo da concentração de monômero para um dado tempo de reação
%Alpha é o fator da PG para a concentração dos intermediários
%Concentração de intermediários R1+
Conversao(i) = (M0 - M(i))/M0; %Conversão de
monômero para o tempo de reação considerado
Calor(i) = - (M0 - M(i))*Entalpia(1);
for k = 1:P-1
Calor(i) = Calor(i) + Entalpia(k+1)*Concentracao(k,i);
ConcentracaoDeMerosProduto(i) =
ConcentracaoDeMerosProduto(i) + (k+1)*Concentracao(k,i);
end
for j = 1:U
Volume(j,i) = W*(Gama(j)+t(i))/MM*(ConcentracaoDeMerosProduto(i));
end
end
for i = 4:P-1
p999 = p999 + Concentracao(i,:);
end
close(figure(1))
close(figure(2))
close(figure(3))
close(figure(4))
close(figure(5))
figure(1)
plot(t/3600, Conversao*100, 'LineWidth',1)
xlabel('Tempo (h)')
ylabel('Conversão de Monômero (%)')
title('Conversão vs Tempo')
figure(2)
plot(t/3600,M, 'b-', t/3600,Concentracao(1,:), 'g-',
t/3600,Concentracao(2,:), 'r-', t/3600,Concentracao(3,:), 'c-
',t/3600,p999, 'k-', 'LineWidth',1)
xlabel('Tempo (h)');
ylabel('Concentração (kmol/m^3)');
title('Concentração vs Tempo')
legend('Monômero', 'Dímero', 'Trímero', 'Tetrâmero', 'Cadeias Maiores')
figure(3)
plot(t/3600,Volume, 'LineWidth',1)
xlabel('Tempo (h)')
ylabel('Volume (m^3)')
title('Volume vs Tempo')
figure(4)
plot(t/3600,Calor, 'LineWidth',1)

```



```
xlabel('Tempo (h)')
ylabel('Calor de Reação (MJ/m^3)')
title('Calor de Reação vs Tempo')

figure(5)
plot(Conversao*100,Calor,'LineWidth',1)
xlabel('Conversao de Monômero (%)')
ylabel('Calor de Reação (MJ/m^3)')
title('Calor de Reação vs Conversão de Monômero')
```

APÊNDICE E – Programa para comparação da capacidade calorífica

```
clear all
clc

Tmax = 345;
Tmin = 215;

T = [Tmin:Tmax];
Cp = zeros(3, Tmax-Tmin+1);

e1 = 417.44;
e2 = -1.6165;
e3 = 5.3948*10^-3;
e4 = -4.348*10^-6;

t1 = 31.677;
t2 = -2.2722;
t3 = 1.2565;
R = 8.31446;

for i = 1:(Tmax-Tmin+1)
    Cp(1,i) = e1+e2*T(i)+e3*T(i)^2+e4*T(i)^3;
    Cp(2,i) = R*(t1+t2*T(i)/100+t3*(T(i)/100)^2);
    Cp(3,i) = 100*abs((Cp(1,i)-Cp(2,i))/Cp(1,i));
end

close(figure(1))
close(figure(2))

figure(1)
plot(T, Cp(1,:), 'r-', T, Cp(2,:), 'b-')
xlabel('T (K)')
ylabel('Cp (kJ/kmolK)')
title('Experimental vs Teórico')
legend('Experimental', 'Teórico')

figure(2)
plot(T, Cp(3,:), 'k-')
xlabel('T (K)')
ylabel('Erro %')
title('Experimental vs Teórico')
```

APÊNDICE F – Programa estimação dos parâmetros da curva de M(t)

> restart;

> with(Statistics) :

Dados da Patente EP0497206B1: oligomerização de 1-deceno, com catalisador BF₃ e cocatalisador (também solvente) n-butanol: 9 medidas experimentais para evolução da conversão, dependendo do tempo (t) e da concentração do complexo BF₃/n-butanol (C0). Dados presentes nas Tabelas 1 e 2 da patente.

| | Example 1 | | Comparative Example 1 | |
|---|---------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
| | (1) | (2) | (1) | (2) |
| Olefin (ml) | 1-decene 200 | | 1-decene 200 | |
| Cocatalyst: (mol)*1 | n-butanol*3 1.68 | n-butanol*3 1.68 | n-butanol*3 1.68 | n-butanol*3 1.68 |
| Cocatalyst (mol)*1 | - | - | - | - |
| BF ₃ partial (MPa) pressure [(kg/cm ²)] | 0.0791 {0.5 | 0.0791 0.5 | 0.0781 1.0 | 0.0781 1.0} |
| Temperature (°C) | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Time (hour) | 1 | 8 | 1 | 2 |
| Olefin conversion (%) | 52.8 | 99.9 | 87.3 | 98.6 |
| Oligomer composition (%) | | | | |
| C ₂₀ | 4.6 | 1.1 | 2.7 | 1.3 |
| C ₃₀ | 57.0 | 37.9 | 50.3 | 39.3 |
| C ₄₀ * | 38.4 | 61.0 | 47.0 | 59.4 |
| Yield of oligomer*2 (%) | 50.4 | 98.8 | 84.9 | 97.3 |
| 100°C viscosity (cSt) | (4.78 | 5.70 | 4.94 | 5.80) |
| Viscosity index | 139 | 143 | 139 | 145 |

*1: per 100 mol of monomer

*2: yield of oligomers being as large as or larger than a trimer

*3: added as a complex with BF₃

Table 2

| | Example 2 | | | Example 3 | |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | (1) | (2) | (3) | (1) | (2) |
| Olefin (ml) | 1-decene 200 | | | 1-decene 200 | |
| Cocatalyst (mol)*1 | n-butanol*3 1.68 | n-butanol*3 1.68 | n-butanol*3 1.68 | n-butanol*3 1.68 | n-butanol*3 1.68 |
| Cocatalyst (mol)*1 | - | - | - | - | - |
| BF ₃ partial pressure (MPa) ((kg/cm ²)) | 0.01962 {0.2 | 0.01962 0.2 | 0.01962 0.2 | 0.00981 0.1 | 0.00981 0.1 |
| Temperature (°C) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Time (hour) | 1 | 8 | 24 | 1 | 4 |
| Olefin conversion (%) | 35.7 | 89.2 | 100.0 | 24.9 | 53.2 |
| Oligomer composition (%) | | | | | |
| C ₂₀ | 11.9 | 3.5 | 1.5 | 11.1 | 5.5 |
| C ₃₀ | 66.0 | 58.5 | 40.8 | 68.3 | 65.1 |
| C ₄₀ ⁺ | 22.2 | 38.0 | 57.9 | 22.5 | 28.4 |
| Yield of oligomer*2 (%) | 31.5 | 88.1 | 98.5 | 22.1 | 50.3 |
| 100°C viscosity (cSt) ($10^{-6} m^2 s^{-1}$) | 4.30 | 4.48 | 5.75 | 4.30 | 4.30 |
| Viscosity index | 134 | 136 | 143 | 135 | 122 |

*1: per 100 mol of monomer

*2: yield of oligomers being as large as or larger than a trimer

*3: added as a complex with BF₃

Hipóteses:

) Concentraçatolisador é com o tempo;

) Concentraçcom o tempo (Exemplo 1 da Patente: pressão constante e igual a 0.0491 MPa na fase gasosa);

) Reaçada;

4) Volume da batelada constante;

) Taxas das reaçerêatalisador/solvente e com impurezas sãveis frente àãência com o monôA , ktransf,S ~ 0);

) Estado pseudo-estacionás vivas Rn+;

Volume adicionado de monômero (m3):

> $V_{dec} := 200 \cdot 0.001 \cdot 0.001$;

$$V_{dec} := 0.000200$$

Densidade do 1-deceno (kg/m3):

<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/30650?lang=pt®ion=BR>> $\rho_{dec} := 741$;

$$\rho_{dec} := 741$$

Massa inicial de monômero (kg):

$$> mdec0 := \rho_{dec} \cdot Vdec;$$

$$mdec0 := 0.148200$$

Massa molar do monômero(kg/kgmol):

$$> MMdec := 140.27;$$

$$MMdec := 140.27$$

Número de mols inicial de monômero (kgmol):

$$> Ndec0 := \frac{mdec0}{MMdec};$$

$$Ndec0 := 0.001056533828$$

Volume inicial da batelada (m3): como o catalisador e o cocatalisador estão em baixas quantidades, supõe-se que o volume inicial é igual ao volume inicial de monômero.

$$> V0 := Vdec;$$

$$V0 := 0.000200$$

Concentração inicial de monômero (kgmol/m3):

$$> M0 := \frac{Ndec0}{V0};$$

$$M0 := 5.282669140$$

Concentração do complexo catalisador e cocatalisador (kgmol/m3): considerada constante com o tempo e igual a C0.

Modelos para evolução da concentração de monômero segundo o modelo proposto.

Concentração das espécies vivas: estado pseudo-estacionário:

$$> \alpha := \frac{kp \cdot M(t)}{kp \cdot M(t) + ktrM \cdot M(t) + kt};$$

$$\alpha := \frac{kp M(t)}{kp M(t) + ktrM M(t) + kt}$$

Concentração de cadeias vivas de tamanho 1 (kgmol/m3):

$$> R1$$

$$:= \text{simplify} \left(\left(\frac{kI \cdot C0 \cdot M(t)}{ktrM \cdot M(t) + kp \cdot M(t) - ktrM \cdot M(t) \cdot \left(\frac{1}{1 - \alpha} \right)} \right) \right);$$

$$R1 := \frac{kI C0 (ktrM M(t) + kt)}{kp kt}$$

Concentração de cadeias vivas de todos os tamanhos (kgmol/m3):

$$> Rtotal := \text{simplify} \left(\frac{R1}{1 - \alpha} \right);$$

$$Rtotal := \frac{kI ((kp + ktrM) M(t) + kt) C0}{kp kt}$$

Concentração de monômero (kgmol/m3): solução da EDO

$$> edoM := \text{diff}(M(t), t) = V0 \cdot (-kI \cdot C0 \cdot M(t) + ktrM \cdot M(t) \cdot R1 - (kp + ktrM) \cdot M(t) \cdot (Rtotal));$$

$$edoM := \frac{d}{dt} M(t) = -0.000200 \text{ kI } C0 M(t) + \frac{0.000200 \text{ ktrM } M(t) \text{ kI } C0 (\text{ktrM } M(t) + kt)}{kp \text{ kt}} - \frac{0.000200 (kp + \text{ktrM}) M(t) \text{ kI} ((kp + \text{ktrM}) M(t) + kt) C0}{kp \text{ kt}}$$

> *cond_inic* := *M*(0) = *M0*;

$$cond_inic := M(0) = 5.282669140$$

> *solucao* := *dsolve*({*cond_inic*, *edoM* });

$$solucao := M(t) = (528266914 \text{ kt}) / \left((264133457 e^{\frac{C0 \text{ kI } t}{2500}} kp + 100000000 e^{\frac{C0 \text{ kI } t}{2500}} kt + 528266914 e^{\frac{C0 \text{ kI } t}{2500}} \text{ktrM} - 264133457 kp - 528266914 \text{ktrM}) \right)$$

> *cM* := *simplify*(*solve*(*solucao*, *M*(*t*)));

$$cM := (528266914 \text{ kt}) / \left((264133457 kp + 528266914 \text{ktrM} + 100000000 \text{ kt}) e^{\frac{C0 \text{ kI } t}{2500}} - 264133457 kp - 528266914 \text{ktrM} \right)$$

Através da expressão anterior, nota-se que a forma da função a ser ajustada para *M*(*t*) é do tipo $a/(b \cdot \exp(c \cdot C0 \cdot t) + d)$. Entretanto, com esta forma seriam possíveis várias soluções para *a*, *b* e *d*. Para melhorar o ajuste, a expressão anterior poderia ser dividida por $(-d)$, de forma que a expressão para ajuste se tornaria $a'/(b' \cdot \exp(c \cdot C0 \cdot t) - 1)$.

Dados experimentais: com os dados dos Exemplos 1, 1(comparativo), 2 e 3. É necessário este conjunto grande de dados para uma estimação mais confiável dos parâmetros cinéticos. Dos 3 exemplos (*T* = 20oC), tem-se a seguinte tabela de dados:

| | | | | | | | | | |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| p parcial (kgf/cm2) | 0.5 | 0.5 | 1.0 | 1.0 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.1 |
| t (h) | 1 | 8 | 1 | 2 | 1 | 8 | 24 | 1 | 4 |
| conversão M | 52.8 | 99.9 | 87.3 | 98.6 | 35.7 | 89.2 | 100.0 | 24.9 | 53.2 |

(o dado para *t* = 24h parece estranho e será excluído da análise)

Reescrevendo os dados acima como vetores:

Pressões parciais do BF3 (kgf/cm2):

> *pressoes_parciais* := *Vector*([0.5, 0.5, 1.0, 1.0, 0.2, 0.2, 0.2, 0.1, 0.1], *datatype* = *float*) :

Tempos (h):

> *tempos_h* := *Vector*([1, 8, 1, 2, 1, 8, 24, 1, 4], *datatype* = *float*) :

Conversões:

> *X* := *Vector*([52.8, 99.9, 87.3, 98.6, 35.7, 89.2, 100.0, 24.9, 53.2], *datatype* = *float*) :

Tratamento dos dados experimentais:

Número de mols inicial do complexo BF3-n-butanol (kgmol): segundo a informação abaixo dada na Patente,

(1) A polymerization flask equipped with a stirrer, a thermometer, a gas introducing tube and a gas exhausting tube was flushed with dry nitrogen gas, and charged with 200 ml of 1-decene and a boron trifluoride · n-butanol complex in an amount that was equivalent to 1.68 mol per 100 mol of 1-decene. The resultant mixture was cooled to 20° C, and a boron trifluoride/nitrogen mixed gas of which the boron trifluoride partial pressure had been adjusted to 0.0491 MPa (0.5 kg/cm²) was blown into the mixture to initiate the polymerization. When the polymerization was initiated, the concentration of boron trifluoride in the olefin was about 0.1 % by weight, which was lower than its saturated concentration at atmospheric pressure.

A forma mais rudimentar de estimar a concentração do complexo em cada caso é considerar que esta é proporcional à pressão parcial, assim, se 0.5 kgf/cm² são proporcionais a uma concentração de 0.1% (=0.001) em massa do complexo,

$$> \text{fracao_massica_complexo} := \frac{\text{pressoes_parciais} \cdot 0.001}{0.5} ;$$

$$> \text{MMcompl} := 67.82 + 74.12 ;$$

Supondo que a mistura só tem monômero e complexo, (1-fração mássica do complexo) = fração mássica do monômero.

A massa total será (massa do monômero)/(fração mássica do monômero).

A massa de complexo será (massa total)*(fração mássica do complexo).

O número de mols do complexo será (massa de complexo)/(massa molar do complexo). A massa molar do complexo será igual à soma das massa molares do BF₃ e do n-butanol.

A concentração do complexo C₀ será (número de mols do complexo)/(volume da batelada)

$$> \text{for } i \text{ from } 1 \text{ by } 1 \text{ to } 9 \text{ do}$$

$$C0[i] := \frac{\text{mdec0}}{(1 - \text{fracao_massica_complexo}[i])}$$

$$. \frac{\text{fracao_massica_complexo}[i]}{\text{MMcompl}} \cdot \frac{1}{V0} ;$$

end do

$$C0_1 := 0.00522574145231606$$

$$C0_2 := 0.00522574145231606$$

$$C0_3 := 0.0104619553323923$$

$$C0_4 := 0.0104619553323923$$

$$C0_5 := 0.00208904190110594$$

$$C0_6 := 0.00208904190110594$$

$$C0_7 := 0.00208904190110594$$

$$C0_8 := 0.00104431200457366$$

$$C0_9 := 0.00104431200457366$$

Convertendo o tempo para segundos:

$$> \text{tempos} := \text{tempos_h} \cdot 3600 ;$$

Convertendo conversão para concentração de monômero (kgmol/m³):

$$> \text{for } i \text{ from } 1 \text{ by } 1 \text{ to } 9 \text{ do } M[i] := \left(1 - \frac{X[i]}{100}\right) \cdot M0; \text{ end do}$$

$$M_1 := 2.49341983408000$$

$$M_2 := 0.00528266913999942$$

$$M_3 := 0.670898980780000$$

$$M_4 := 0.0739573679600001$$

$$M_5 := 3.39675625702000$$

$$M_6 := 0.570528267120000$$

$$M_7 := 0.$$

$$M_8 := 3.96728452414000$$

$$M_9 := 2.47228915752000$$

Organizando matriz com os dados experimentais: o ponto número 7 foi excluído da análise. Além disso, as duas variáveis independentes (t e C0) foram aglutinadas em uma só ($x = C0 \cdot t$), o que permite um ajuste univariável.

> $X := \text{Vector}([C0[1] \cdot \text{tempos}[1], C0[2] \cdot \text{tempos}[2], C0[3] \cdot \text{tempos}[3], C0[4] \cdot \text{tempos}[4], C0[5] \cdot \text{tempos}[5], C0[6] \cdot \text{tempos}[6], C0[8] \cdot \text{tempos}[8], C0[9] \cdot \text{tempos}[9]], \text{datatype} = \text{float});$

$$X := \begin{bmatrix} 18.8126692283378 \\ 150.501353826703 \\ 37.6630391966122 \\ 75.3260783932244 \\ 7.52055084398139 \\ 60.1644067518511 \\ 3.75952321646519 \\ 15.0380928658608 \end{bmatrix}$$

> $Y := \text{Vector}([M[1], M[2], M[3], M[4], M[5], M[6], M[8], M[9]], \text{datatype} = \text{float});$

$$Y := \begin{bmatrix} 2.49341983408000 \\ 0.00528266913999942 \\ 0.670898980780000 \\ 0.0739573679600001 \\ 3.39675625702000 \\ 0.570528267120000 \\ 3.96728452414000 \\ 2.47228915752000 \end{bmatrix}$$

> $\text{funcao} := \frac{a}{(b e^{c \cdot x} - 1)};$

$$\text{funcao} := \frac{a}{b e^{c \cdot x} - 1}$$

Estimando: C0 chamados de x e tempos chamados de y

> $\text{Fit}(\text{funcao}, X, Y, x, \text{output} = [\text{leastsquaresfunction}, \text{residuals}]);$

$$\left[\frac{1763.53882041235}{377.319827413822 e^{0.0411419333506153 x} - 1}, \right. \\ \left. [-0.335341911761328, 0.00427963406627259, \right. \\ \left. 0.322142617203830, 0.136819247987979, 0.0399772538314367, \right. \\ \left. -0.177184926846457, 0.0458940405787205, \right. \\ \left. 0.0488653908163359] \right],$$

O ajuste ficou razoável para alguns pontos (e nem tanto para outros).

> $x := 15$:

$$> \frac{1763.53882041235}{377.319827413822 e^{0.0411419333506153 x} - 1};$$

2.525114496

Há 3 parâmetros ajustados para 4 constantes cinéticas a serem determinadas. É necessária mais uma relação entre as constantes, que pode ser tirada da tabela de dados experimentais.