

OTIMIZAÇÃO DE COQUETEL DE INICIADORES PARA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DE PVC EM REATORES DE BATELADA

Maria Giuliana F. Torraga^{1*}, Reinaldo Giudici¹

¹Departamento de Engenharia Química - Escola Politécnica - Universidade de São Paulo - USP
Av. Prof. Luciano Gualberto, trav. 3, No. 380, CEP 05508-010, São Paulo, SP, Brasil
(maria.giuliana@usp.br, rgiudici@usp.br)

Resumo – A produção industrial de PVC é feita principalmente pelo processo de polimerização em suspensão em reatores de batelada. Os sistemas de resfriamento do reator são projetados para a condição de máxima liberação de calor, ficando assim sub-utilizados durante grande parte da batelada. A produção pode ser otimizada operando o sistema o mais próximo de sua capacidade instalada de resfriamento. No caso da polimerização de cloreto de vinila, a qualidade do polímero é afetada apenas pela temperatura e não pela concentração de iniciadores. Uma forma atrativa de otimizar este processo é através da escolha de uma mistura de iniciadores (coquetel); determinam-se as concentrações iniciais de iniciadores de modo que o tempo da batelada seja mínimo. Este problema foi estudado no presente trabalho, considerando até três diferentes iniciadores e comparando-se o resultado da otimização para os iniciadores operando sozinhos e em conjunto.

Palavras-chave: *Otimização. Polimerização. PVC. Mistura de iniciadores.*

Introdução

O policloreto de vinila é obtido através da reação de polimerização de seu monômero, o cloreto de vinila. Tal reação pode ser realizada industrialmente de diferentes maneiras, como por exemplo: em suspensão; emulsão; micro-suspensão; e em massa. Dentre as maneiras citadas, a mais utilizada é a realizada pelo processo em suspensão em reatores de batelada [1]. A polimerização em suspensão tem como característica o monômero ser disperso em pequenas gotas em meio a uma fase aquosa contínua, na presença de um agente estabilizador da suspensão e de iniciador solúvel no monômero, de maneira que a polimerização ocorra dentro de cada gota.

Com a reação feita em suspensão e em reatores de batelada, têm-se algumas vantagens para o processo, como por exemplo, a amenização dos efeitos do calor gerado pela reação; a facilidade de agitação, já que aumento da viscosidade não é tão preponderante; e o controle da estabilidade da suspensão. No entanto, a principal desvantagem dessa configuração é a presença dos tempos mortos entre as bateladas.

Com relação à reação em si, tem-se como uma das principais características o monômero e o polímero serem pouco miscíveis entre si, de modo que o polímero produzido separa-se formando uma nova fase dentro das gotas, fazendo com que a reação se dê em duas fases diferentes, uma rica em monômero e outra rica em polímero. A presença de duas fases ocorre desde uma conversão muito pequena de monômero e perdura até um valor de conversão crítica, acima do qual o sistema monômero + polímero passa a ser miscível, portanto monofásico. Assim, conforme a reação se processa, o polímero vai se precipitando e formando aglomerados de partículas dentro das gotas, como se cada gota fosse um microsistema de polimerização em massa [2].

Por se tratar de uma reação altamente exotérmica, o sistema de resfriamento do processo é projetado de maneira que a máxima quantidade de calor gerado pela reação corresponda à capacidade de resfriamento instalada. Um dos principais fatores que interferem na qualidade do polímero produzido (porosidade, distribuição de massas molares, massas molares médias, entre outros) é a temperatura da polimerização, por isso a preocupação em seu controle.

No entanto, o sistema de resfriamento não opera na capacidade máxima durante toda a reação, tornando-se assim subutilizado, havendo então um potencial para a otimização de tal processo buscando-se operá-lo a uma taxa de liberação de calor constante e próxima, dentro de uma margem de segurança, da máxima capacidade da instalação. No caso de processo de produção de PVC, isto pode ser feito de diferentes maneiras: aplicando controle de temperatura [2]; controlando a vazão de iniciador de maneira a introduzir um perfil ótimo de iniciador no sistema [3]; ou otimizando a composição de uma mistura de iniciadores ("coquetel") adicionada no início da batelada [2].

A vantagem de otimizar o processo através da determinação da quantidade ótima de iniciador para a reação é que a mistura de iniciadores é adicionada apenas no início da reação, eliminando a necessidade de um sistema de dosagem e seu respectivo controle. No entanto, essa forma de otimizar o processo utilizando o coquetel é restrita a polímeros cujo peso molecular é pouco afetado pela taxa de iniciação da reação, como é o caso do PVC.

Com o assim chamado "coquetel", espera-se, idealmente, que a taxa de liberação de calor pela reação exotérmica de polimerização possa ser uniforme ao longo do tempo de batelada e seja a máxima possível, de modo que resulte um tempo total de reação menor, para uma determinada temperatura de operação.

Assim, o objetivo deste trabalho foi o de estudar o problema de otimização da formulação do coquetel, ou seja, determinar a quantidade ótima de uma mistura de iniciadores para a reação de polimerização por suspensão do cloreto de vinila em reatores de batelada a fim de minimizar o tempo da reação.

Metodologia

Para realizar o objetivo proposto, foi utilizado um modelo simplificado do processo baseado no modelo inicialmente desenvolvido por Xie et al. [4], porém representativo para o escopo do trabalho, respeitando as restrições operacionais e a qualidade do polímero produzido. Maiores detalhes sobre o modelo podem ser encontrados em Pinto e Giudici [2].

Em linhas gerais, tal modelo consiste em 29 equações, dentre elas equações de balanço de massa, energia e equações para o cálculo de parâmetros do modelo, como constantes cinéticas. Destas 29 equações, 2 delas são equações diferenciais ordinárias e foram resolvidas com um algoritmo de Runge-Kutta. O modelo emprega uma cinética diferente para cada fase em que se dá a reação (ou seja, uma cinética para a fase rica em monômero e outra para a fase rica em polímero). Os dados operacionais do processo industrial foram obtidos de um caso reportado por Rase [5].

Além das equações do modelo do processo, usadas para o cálculo da função objetivo (= tempo para alcançar uma conversão final especificada), equações de restrições adicionais são consideradas, a saber: (a) a primeira é a restrição do calor máximo liberado pela reação não exceder a capacidade do sistema de resfriamento instalada; (b) a segunda restrição diz respeito aos limites das variáveis de decisão do problema, que são as concentrações máximas de iniciador que podem ser utilizadas. O problema de otimização fica então formulado matematicamente na forma:

$$\min_{[I_k]} t(X_{final})$$

sujeito à:

$$Q_{min} \leq Q \leq Q_{max} \text{ e } 0 \leq [I_k] \leq [I_k]_{max}$$

onde Q representa a taxa de liberação de calor pela reação de polimerização, $[I_k]$ representa a concentração inicial de cada iniciador k utilizado, e $t(X_{final})$ é o tempo final da batelada necessário para alcançar uma conversão X_{final} especificada. Este problema de otimização é não linear e multivariável e foi resolvido com o algoritmo de busca SQP, Programação Quadrática Sucessiva no ambiente Matlab.

Resultados e Discussão

Simulação

A simulação do modelo do processo de polimerização foi feita para três diferentes iniciadores, cujos dados são listados na Tabela 1. Na Figura 1 é apresentado o perfil da taxa de liberação de calor gerado (Q) pelos diferentes iniciadores operando isoladamente. A concentração de cada iniciador foi variada de 2×10^{-4} a 1×10^{-3} mol/L. Observa-se que, dependendo da concentração utilizada de cada iniciador, tem-se um instante diferente para o pico de calor, além disso, também é possível notar que tais picos de calor tendem a se concentrar em determinados intervalos de tempo. Para o iniciador *LUP*, os picos se concentram entre o instante inicial da reação e 100 minutos, aproximadamente; já para o iniciador *Di-isopropyl Peroxydicarbonate* se concentram entre 100-200 minutos; por fim, o iniciador *Tert-butyl Peroxypivalate* apresenta os picos a partir dos 200 minutos de reação. Com essa análise pode-se intuir que deve existir uma concentração ótima de cada um desses iniciadores que, quando combinadas, forneçam uma taxa de liberação de calor bem distribuída ao longo da batelada aproveitando assim a capacidade de resfriamento instalada no sistema e minimizando o tempo da operação.

Os picos de liberação de calor são atribuídos à ocorrência do efeito gel, um efeito difusional que diminui a taxa de terminação da reação devido ao fato de o meio reacional tornar-se mais viscoso, diminuindo a mobilidade dos radicais poliméricos, o que faz aumentar a concentração de radicais livres, elevando a taxa de polimerização e, conseqüentemente, a taxa de liberação de calor. É um fenômeno de auto-aceleração da reação [2]. Já o trecho decrescente no final das curvas está relacionado ao fato de que para conversões maiores que uma dada conversão crítica, a fase rica em monômero deixa de existir, passando a haver somente a fase rica em polímero dentro das gotas/partículas do sistema, com a conseqüente diminuição da concentração de monômero.

Além dos perfis da taxa de liberação de calor é importante analisar os perfis da conversão (denotada por X) gerados na simulação. Existe uma relação de dependência entre esses dois perfis, decorrente da equação que descreve o calor liberado pela reação, traduzida pela seguinte expressão:

$$Q = N_{M_0} \frac{dX}{dt} (-\Delta H)$$

onde N_{M_0} é o número de mols de monômero inicial, X a conversão (fração convertida de monômero) e ΔH é a entalpia da reação de polimerização. Assim, para se obter uma taxa de liberação de calor aproximadamente constante, é preciso ter um perfil de conversão $X(t)$ o mais próximo possível de uma reta. Apenas visualmente com o auxílio da Figura 1 já é possível determinar de modo aproximado uma concentração do coquetel estimada que forneça uma taxa de liberação de calor aproximadamente constante, com perfil da conversão bem próximo ao de uma reta. Nesta figura, supondo que a capacidade de resfriamento disponível no reator seja cerca de 200 kcal/s, se forem combinados 5×10^{-4} mol/L de *LUP*, 1×10^{-4} mol/L de *Di-isopropyl Peroxydicarbonate* e 1×10^{-4} mol/L de *Tert-butyl Peroxypivalate* têm-se os perfis de conversão e de liberação de calor na Figura 2.

Pelos perfis obtidos verifica-se que a restrição do calor máximo permitido pela reação não foi respeitada, porém isso pode ser feito de maneira muito simples quando a otimização for implementada. Este resultado obtido "visualmente" pode servir como estimativa inicial da solução para ser refinada pelo procedimento de otimização. O ponto a se destacar é que quando são utilizados os diferentes iniciadores em conjunto, os seus efeitos individuais de complementam e os perfis de taxa de liberação de calor se superpõem (se somam).

Otimização

O objetivo da otimização é o de obter um perfil de conversão $X(t)$ próximo de uma reta para que o calor liberado Q seja praticamente constante, quase tangenciando o limite Q_{max} , de maneira que a capacidade de resfriamento do sistema seja aproveitada plenamente e o tempo de reação seja o menor possível.

Neste item são mostrados os diferentes resultados de otimização obtidos: para apenas um iniciador, para dois iniciadores e para três iniciadores pertencentes ao coquetel. Além disso, foi estudado o efeito da restrição da taxa de calor sobre a decisão da quantidade ótima de iniciador a ser utilizada. Para facilitar a notação, o iniciador *LUP* será chamado de INI1; o *Di-isopropyl Peroxydicarbonate* será chamado de INI2 e o *Tert-butyl Peroxypivalate* de INI3.

Otimizando o tempo da reação utilizando apenas um iniciador, foram obtidos os resultados mostrados na Tabela 2. Na Figura 3 é apresentado o perfil de liberação de calor para as concentrações ótimas de cada iniciador operando separadamente. Observa-se que o perfil apresentado pelo iniciador *LUP* é razoavelmente uniforme se comparado aos outros iniciadores e proporciona tempos menores de reação.

Otimizando agora utilizando dois iniciadores, foram obtidos os resultados mostrados na Tabela 3. Com esse segundo ciclo de otimização, percebe-se que o melhor tempo foi obtido com o par INI1 e INI3. No entanto, a quantidade de INI1 utilizada é bem maior que a de INI3. Tal escolha pode ser justificada pelo fato de que o perfil do INI1, como já dito, é muito mais uniforme que o dos outros iniciadores. A isso também pode ser atribuído o fato de que o tempo da reação não aparenta grandes melhoras com a adição de um segundo iniciador (227,14 minutos para o INI1 e 226,58 minutos para INI1 e INI3). Um estudo que pode ser feito quando são utilizados dois iniciadores é o do comportamento da região viável em função da restrição de calor imposta, o que permite verificar se a restrição está sendo ativa no problema. Tomando o par INI1 e INI2 como exemplo, o gráfico da região viável para diferentes restrições de calor impostas a este sistema está presente na Figura 4.

Nesta figura, observa-se que quanto menor for a capacidade de resfriamento do sistema, mais reduzida fica a região de soluções possíveis do problema, a qual, para dois iniciadores, fica representada aproximadamente por um triângulo no espaço das concentrações iniciais dos dois iniciadores. Na Figura 4, o ponto ótimo da região viável formada pelas bolinhas é mostrado na figura com um círculo preenchido (●) e localiza-se na fronteira dessa região; já para a região caracterizada pelos ×, o ponto de ótimo é representado pelo losango (◆) e também fica na fronteira da região. Reduzindo cada vez mais a capacidade de resfriamento do sistema, tem-se como pontos ótimos o quadrado, o triângulo e a estrela. Com isso, percebe-se que a condição ótima é muito sensível a essa restrição operacional, que permanece como uma restrição ativa.

Finalmente, otimizando a concentração inicial do coquetel com os três iniciadores, foram obtidos os resultados mostrados na Tabela 4. O perfil da taxa de liberação de calor gerado por essas concentrações é bem parecido com o obtido na Figura 3 para o iniciador INI1 atuando separadamente, já que ele é utilizado em maior quantidade. O motivo do iniciador INI3 ter sido escolhido em detrimento do INI2 pode ser atribuído ao fato de que o INI2 possui um intervalo de tempo de presença de pico máximo de liberação de calor muito próximo do INI1; já o INI3 possui seus picos no final da reação.

Conclusão

A otimização do coquetel de iniciadores mostrou que combinando mais de um iniciador, tem-se um tempo menor de reação, porém no caso em estudo essa redução do tempo não foi tão significativa, já que o iniciador INI1 possui um perfil de liberação de calor muito compatível com o requisito da operação. Observou-se que a restrição de calor é bastante ativa no problema e que o ponto ótimo é muito sensível a essa restrição.

Tabela 1 - Iniciador; fator de frequência (k_0); energia de ativação (E/R) e eficiência (f) do iniciador.

Nome	k_0 (s^{-1})	E/R (K)	f^*
<i>LUP</i>	1,05E+14	13412,63	1,0
<i>Di-isopropyl peroxydicarbonate</i>	6,69E+13	13588,00	1,0
<i>Tert-butyl peroxy-pivalate</i>	3,69E+14	14595,00	1,0

* De acordo com [4], a eficiência de iniciadores do tipo peróxido pode ser aproximada por $f \approx 1$.

Tabela 2 - Resultado da otimização para apenas um iniciador. I_0 é a concentração ótima (mol/L) obtida.

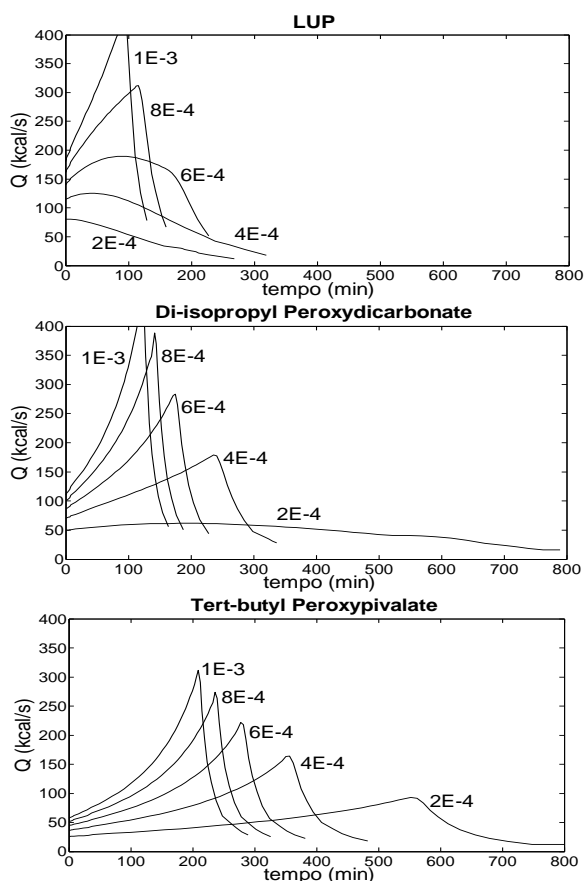
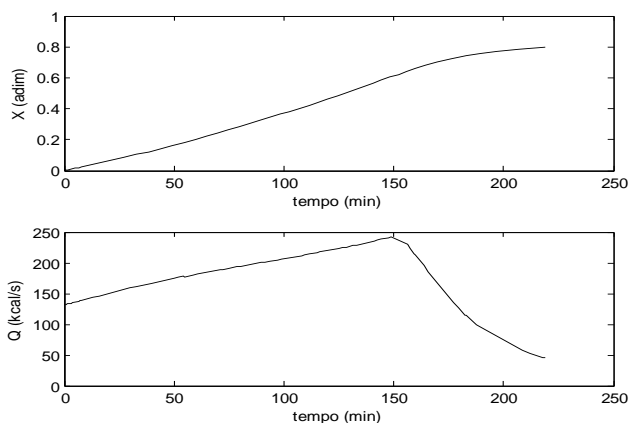
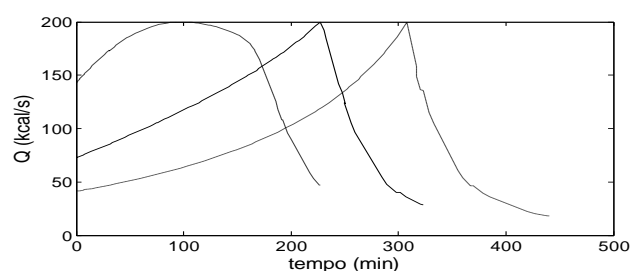
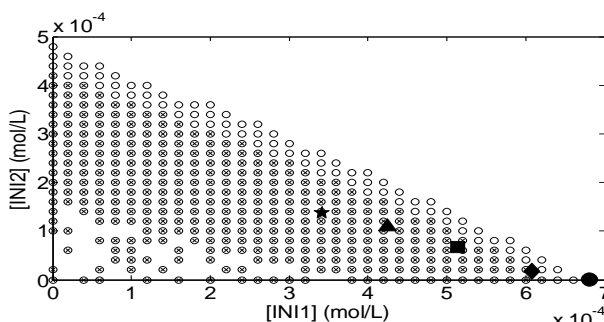
Iniciador	I_0 (mol/L)	Tempo (min)
INI1	6,24E-04	227,14
INI2	4,31E-04	323,10
INI3	5,15E-04	440,56

Tabela 3 – Resultado da otimização para dois iniciadores. I_0 é a concentração ótima (mol/L) obtida.

Iniciadores	I_0 (mol/L)	Tempo (min)
INI1 e INI2	[0,6073E-03; 0,0171E-03]	226,87
INI1 e INI3	[0,6072E-03; 0,0389E-03]	226,58
INI2 e INI3	[0,4306E-03; 0,0000E-03]	323,49

Tabela 4 - Resultado da otimização do coquetel.

I_0 (mol/L)	Tempo (min)
[0,6072E-03; 0,0000; 0,0389E-03]	226,58

**Figura 1** - Comparação da taxa de liberação de calor ao longo do tempo para diferentes iniciadores e concentrações a 60,26°C.**Figura 2** - Perfil da conversão X e da taxa de liberação de calor Q (kcal/s) ao longo do tempo (minutos) obtida para a otimização visual do processo.**Figura 3** - Perfil da taxa de liberação de calor Q (kcal/s) em função do tempo (min) para a concentração ótima de cada iniciador. INI1 (---), INI2 (-) e INI3 (-).**Figura 4** - Região viável para o par de iniciadores INI1 e INI2 dependendo da restrição de calor máximo liberada. Para Q_{max} igual a 230 kcal/s (\circ) e para Q_{max} igual a 200 kcal/s (\times).

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES.

Referências

1. A. Rodolfo Jr; L. R. Nunes; W. Ormanji, *Tecnologia do PVC*, V. Wissenbach Ed.; ProEditores Associados Ltda, São Paulo, 2006; 2ª Edição.
2. J. M. Pinto; R. Giudici, *Optimization of a cocktail of initiators for suspension polymerization of vinyl chloride in batch reactors*, Chem. Eng. Sci. 2001, 56, 1021-1028.
3. N. M. Abi-Ramia, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.
4. T. Y. Xie; A. E. Hamielec; P. E. Wood; D. R. Woods, *Experimental Investigation of vinyl chloride polymerization at high conversion: mechanism, kinetics and modelling*, Polymer 1991, 32, 537-557.
5. H. F. Rase, *Chemical Reactor Design for Process Plants*, John Wiley & Sons, New York, 1977, vol. 2.