

RESUMEN

El polietileno es un polímero versátil de bajo costo usado en numerosas aplicaciones, desde partes de automóviles hasta envases de comida, juguetes, films, pañales y bolsas de residuos, cuya demanda mundial es de aproximadamente 76 millones de toneladas métricas al año. Junto con el polipropileno, representa casi dos tercios de los termoplásticos “commodities” usados en el mundo, estimados en 130 millones de toneladas métricas en 2011.

Una de las tecnologías más utilizadas en el mundo para la fabricación comercial de polietileno es la de fase gas. La inversión de capital y los requerimientos energéticos para operar los reactores de fase gas son relativamente bajos comparados con otros procesos existentes para la producción de polietileno. Esta ventaja, sumada a la gran flexibilidad en cuanto a las variaciones de índices de fluidez y densidades de los productos que se pueden producir en estos reactores, hace de este proceso un tema de estudio sumamente interesante.

En esta tesis se desarrolló un modelo integrado del reactor de lecho fluidizado y sus equipos auxiliares, para modelar la operación de una planta que produce polietileno de baja densidad lineal, utilizando etileno como monómero y 1-buteno como comonómero, en presencia de un catalizador tipo Ziegler-Natta. Para ello se realizó inicialmente una búsqueda bibliográfica donde se analizaron los diferentes modelos para polimerización de etileno en fase gas ya desarrollados por otros autores. Para la representación de la operación del reactor de lecho fluidizado, se implementaron dos modelos: un modelo simplificado de mezclado perfecto, y un modelo más complejo de dos fases, donde la fase gas tiene burbujas de tamaño constante. Luego se ampliaron ambos modelos incorporando los equipos que conforman el reciclo de la planta, es decir, el compresor, el intercambiador, y el mezclador de la corriente fresca con la corriente de reciclo. Finalmente, se realizó un ajuste inicial de los parámetros cinéticos de cada uno de los modelos y también de algunas condiciones operativas (caudal de catalizador y velocidad superficial del gas) con el objetivo de minimizar la diferencia entre los valores calculados y experimentales de temperatura del reactor y peso molecular promedio en peso y en número del polímero. Los valores de pesos moleculares promedio en peso y en número se obtuvieron experimentalmente a

partir de muestras de polietileno de dos productos comerciales que se producen en una planta de tecnología fase gas ubicada en Bahía Blanca, utilizando cromatografía por exclusión de tamaños.

Ambos modelos del reactor autónomo, con sus respectivos set de parámetros estimados, fueron capaces de predecir apropiadamente los valores típicos de temperatura del reactor, conversión y los pesos moleculares promedio en número y en peso, para las condiciones de proceso industriales estudiadas en esta tesis. Asimismo, ambos modelos integrados fueron capaces de reproducir adecuadamente los valores de las variables de los estados estacionarios para los cuales se ajustaron los parámetros.

En lo que respecta a las perturbaciones en ciertas variables, la respuesta de los modelos integrados fue disímil. El comportamiento del modelo de mezclado perfecto resultó inestable ante perturbaciones en ciertas variables del proceso, por causas que fue imposible precisar en detalle. Por el contrario, el modelo de dos fases de burbuja constante fue capaz de reproducir apropiadamente el comportamiento del proceso industrial ante perturbaciones acotadas de variables clave como la temperatura y caudal de agua de enfriamiento, velocidad superficial del gas, flujo másico del catalizador, y concentraciones de monómero, comonómero e hidrógeno. En consecuencia, el modelo integrado de dos fases con tamaño de burbuja constante, se utilizó para realizar diversos análisis de sensibilidad para determinar el impacto que tienen diferentes variables operativas y de diseño sobre la estabilidad térmica del reactor, su capacidad productiva y las características del producto obtenido. Esto permitió profundizar la comprensión del comportamiento de los reactores de lecho fluidizado, lo que sin duda redundó en una mejor preparación para la toma de decisiones en planta.

Finalmente, se puede mencionar que entre los usos potenciales de este modelo matemático se incluyen la simulación y testeado de esquemas de control de calidad en línea, la predicción de los efectos de políticas de transición de grado en las distribuciones de peso molecular y composición; y el ser útil como herramienta de optimización del proceso, por ejemplo definidas las características moleculares que debe tener el polietileno para cierto tipo de aplicaciones finales, encontrar las condiciones operativas que permitan obtenerlo y además, maximicen la productividad.

ABSTRACT

Polyethylene is a low cost versatile polymer used in numerous applications, ranging from automotive parts to carpet fibers, food containers, toys, stretch film/shrink film, diapers and trash bags, whose world demand is approximately 76 million metric tons per year. Together with polypropylene, it represents almost two thirds of the major commodity thermoplastics usage in the world, estimated at close to 130 million metric tons in 2011.

Gas phase is one of the world most used technologies for commercial production of polyethylene. The capital investment and energy requirements to operate gas-phase reactors are relatively low compared to other existing processes for polyethylene production. This advantage, together with the great flexibility that these reactors have in terms of melt indexes and densities of the polyethylenes they can produce, make this process a highly interesting study subject.

In this thesis, an integrated model of a fluidized bed reactor and its auxiliary equipments was developed to model the operation of a plant that produces linear low density polyethylene, using ethylene as monomer and 1-butene as comonomer, in the presence of a Ziegler-Natta catalyst. Initially, a bibliographic search was done in order to analyze the gas phase ethylene polymerization models already developed by other authors. Two models were implemented to represent the operation of the fluidized bed reactor: a simplified well mixed model and a more complex two phase model, in which the bubble phase has constant size bubbles. Then both models were expanded incorporating the equipments that are part of the plant recycle; these are the compressor, heat exchanger and mixer of the fresh inlet with the recycle stream. Finally, a rough fitting of the kinetic parameters and some operating conditions (catalyst flow rate and superficial gas velocity) of each model was done, with the objective of minimizing the difference between the calculated and experimental values of reactor temperature and polymer weight and number average molecular weights. Weight and number average molecular weights were obtained experimentally by means of two samples of two commercial products produced in a gas phase facility located in Bahía Blanca, using size-exclusion chromatography.

Both reactor models, with their corresponding set of estimated parameters, were capable of properly predicting the typical values of reactor temperature, conversion and weight and number

average molecular weights, for the industrial process conditions studied in this thesis. Besides, both integrated models were capable of properly reproducing the values of the variables at the steady state for which the parameters were adjusted.

The performances of the integrated models in the case of steady state disturbances were quite different. The well mixed model exhibited an unstable behavior when certain process variables were disturbed, for reasons it was not possible to be fully explained. On the other hand, the two phase constant bubble size model was able of reproducing the behavior of the industrial process when key variables, such as the cooling water temperature and flow rate, superficial gas velocity, catalyst flow rate and monomer, comonomer and hydrogen concentrations, were perturbed. Because of that, the integrated two phase constant bubble size model was used to carry out a sensitivity analysis in order to determine the impact that different operating and design variables had on the reactor thermal stability, production capacity and product characteristics. This analysis helped to improve the understanding of the behavior of fluidized bed reactors, which undoubtedly results in a better decision making process for the plant operation.

Finally, it can be mentioned that among the potential uses of this mathematic model are the simulation and testing of on-line quality control schemes, the prediction of the effects of grade transition policies on molecular weight and compositional distributions, and its use as an optimization tool, for instance in order to find the best operating conditions that need to be set to obtain a polyethylene with specific properties for certain final applications and at the same time, maximizing productivity.

Referencias

- Agarwal, J. C., W. L. Davis y D. T. King.** Fluidized Bed Coal Dryer. Chem. Eng. Prog., 58, 85-90, 1962.
- Botterill, J. S. M.** Fluid Bed Heat Transfer, Academic Press, New York, 1975.
- Chemical Market Associates, INC (CMAI).** 2012 World Polyolefins Analysis. Houston, Texas, USA. September 2011.
- Davidson, J. F, R. C. Paul, M. J. S. Smith y H. A. Duxbury.** Trans. Inst. Chem. Eng., 37, 323-327, 1959.
- Davidson, J. F. y B.O.G. Schuler.** Bubble Formation at an Orifice in an Inviscid Liquid. Trans. Inst. Chem. Eng., 38, 335-352, 1960.
- Davidson, J. F., R. Clift y D. Harrison.** Particle Growth and Coating in Gas-Fluidized Beds. Fluidization, 563-594, Academic Press, New York, 1985.
- Ergun, S.** Fluid Flow through Packed Columns. Chem. Eng. Prog., 48, 89-94, 1952.
- Geldart, D.** The Effect of Particle Sized and Size Distribution on the Behavior of Gas-Fluidized Beds. Powder Tech., 6, 201-205, 1972.
- Geldart, D.** Types of Gas Fluidization. Powder Tech., 7, 285-292, 1973.
- Geldart, D.** Gas Fluidization Technology, John Wiley y Sons, New York, 1986.
- Grace, J. R. y D. Harrison.** The Distribution of Bubbles within a Gas-Fluidized Bed. Int. Chem. Eng. Symp. Ser., 30, 105-125, 1968.
- Grace, J. R.** An Evaluation of Models for Fluidized-Bed Reactors. AIChE Symp. Ser., 67, 159-167, 1971.
- Harrison, D. y L. S. Leung.** Bubble Formation at an Orifice in a Fluidized Bed. Trans. Inst. Chem. Eng., 39, 409-413, 1961.
- Kunii, D. y O. Levenspiel.** Fluidization Engineering, John Wiley, New York, 2nd ed., 1991.
- Manual de Procesos de UnivationTechnology,** febrero de 2003.
- Marshek, R. M. y A. Gomezplata.** Particle Flow Patterns in a Fluidized Bed. AIChE Journal, 11 167-173, 1965.
- Página web de Univation: www.univation.com
- Rowe, P. N. y P. A. Partridge.** Process Symposium on Interaction between Fluids and Particles, Institute of Chemical Engineers, 135, June 1962.

Xie, T., K. B. Mc Auley, J. C. C. Hsu y D. Bacon. Gas Phase Ethylene Polymerization: Production Processes, Polymer Properties, and Reactor Modeling. *Ind.Eng. Chem. Res.*, 33, 449-479, 1994.

Wen, C. Y. y Y. H. Yu. A Generalized Method for Predicting the Minimum Fluidization Velocity. *AIChE J.*, 12, 610-612, 1966.

Westher, J. *AIChE Symposium Series*, 70, No. 141, 53, 1974.

Zenz, F. A. y D. F. Othmer. *Fluidization and Fluid-Particle Systems*, Reinhold Pub. Co., New York, 1959.

Zenz, F. A. *Tripartite Chem. Eng. Conf. "Symposium on Fluidization," Montreal. Preprints. Pub. by Instn. of Chem. Engrs. (London). Sept. 22-25, 1968.*

Referencias

- Alizadeh, M., N. Mostoufi, S. Pourmahdian y R. Sotudeh-Gharebagh.** Modeling of Fluidized Bed Reactor of Ethylene Polymerization. *Chem. Eng. J.* 97, 27-35, 2004.
- Broadhurst, J. E. y H. A. Becker.** Onset of Fluidization and Slugging in Beds of Uniform Particles. *AIChE J.*, 21, 238-247, 1975.
- Bukur, D. B., C. V. Wittman y N. R. Amundson.** Analysis of a Model for a Nonisothermal Continuous Fluidized Bed Catalytic Reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 29, 1173-1192, 1974.
- Choi, K. y W. H. Ray.** The Dynamic Behaviour of Fluidized Bed Reactors for Solid Catalyzed Gas Phase Olefin Polymerization. *Chem. Eng. Sci.*, 40, 2261-2279, 1985.
- Cui, H. P., N. Mostoufi, y J. Chaouki.** Characterization of Dynamic Gas-Solid distribution in Fluidized Beds. *Chem. Eng. J.* 79, 135-143, 2000.
- Davidson, J. y D. Harrison.** *Fluidised Particles.* Cambridge University Press, 1963.
- Fernandes, F. A. y L. M. F. Lona.** Heterogeneous Modeling for Fluidized-Bed Polymerization Reactor. *Chem. Eng. Sci.* 56, 963-969, 2001.
- Galvan, R.** Modelling of Heterogeneous Ziegler-Natta Copolymerization of α -olefins. PhD Thesis, Univ. Minnesota, 1986.
- Grosso, W. E y M. G. Chiovetta.** Modeling a Fluidized Bed Reactor for the Catalytic Polymerization of Ethylene: Particle Size Distribution Effects. *Lat. Am. Appl. Res.*, 35, 67-76, 2005.
- Haider, A. y O. Levenspiel.** Drag Coefficient and Terminal Velocity of Spherical and Non Spherical Particles. *Powder Tech.*, 58, 63-70, 1989.
- Hatzantonis, H., H. Yiannoulakis, A. Yiagopoulos y C. Kiparissides.** Recent Developments in Modeling Gas Phase Catalyzed Olefin Polymerization Fluidized Bed-Reactors: The Effect of Bubble Size Variation on the Reactor's Performance. *Chem. Eng. Sci.*, 55, 3237-3259, 2000.
- Hutchinson, R. A. y W. H. Ray.** Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis VII. Particle Ignition and Extinction Phenomena. *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 657-676, 1987.
- Hutchinson, R. A., C. M. Chen, y W. H. Ray.** Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis X: Modeling of Particle Growth and Morphology. *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 1389-1414, 1992.

- Ibrehem, A. S., M. A. Hussain y N. M. Ghasem.** Modified Mathematical Model for Gas Phase Olefin Polymerization in Fluidized-Bed Catalytic Reactor. *Chem. Eng. J.*, 149, 353-362, 2009.
- Jafari, R., R. Sotudeh-Gharebagh y N. Mostoufi.** Modular Simulation of Fluidized Bed Reactors. *Chem. Eng. Tech.*, 27, 123-129, 2004.
- Kiashemshaki, A., N. Mostoufi y R. Sotudeh-Gharebagh.** Two-Phase Modeling of a Gas Phase Polyethylene Fluidized Bed reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 61, 3997-4006, 2006.
- Kunii, D. y O. Levenspiel.** Fluidization Engineering. John Wiley, New York, 1969.
- Kunii, D. y O. Levenspiel.** Fluidization Engineering, John Wiley, New York, 2nd ed., 1991.
- Levenspiel, O.** Chemical Reaction Engineering, 2nd edition, Wiley, Toronto, pág 144, 1972.
- Lucas, A., J. Arnaldos, J. Casal y L. Puigjaner.** Improved Equation for the Calculation of Minimum Fluidization Velocity. *Ind.Eng. Chem. Process Des.Dev.*, 25, 426-429, 1986.
- McAuley, K. B., J. F. MacGregor y A. E. Hamielec.** A Kinetic Model for Industrial Gas-Phase Ethylene Copolymerization. *AIChE J.*, 36, 837-850, 1990.
- McAuley, K. B., J. P. Talbot, y T. J. Harris.** A Comparison of Two-Phase and Well-Mixed Models for Fluidized-Bed Polyethylene Reactors. *Chemical Engineering Science*, Vol. 49, No. 13, 2035-2045, 1994.
- Mori, S. y C. Y. Wen.** Estimation of Bubble Parameters in Gaseous Fluidized Beds. *AIChE J.* 21, 109-115, 1975.
- Usami, T., H. Goto y S. Takayama.** Generation Mechanism of Short-Chain Branching Distribution in Linear Low Density Polyethylenes. *Makromolec.*, 19, 2722-2726, 1986.
- Wu, S. Y. y J. Baeyens, J.** Segregation by Size Difference in Gas Fluidized Beds. *Powder Tech.* 98, 139-150, 1998.

Referencias

Cao, E. Intercambiadores de calor. Edigem, Buenos Aires, 1983.

Dittus, P. W. y L. M. K. Boelter. Heat Transfer in Automobile Radiators of the Tubular Type. Univ. Calif. Pub. Eng., 2, 443-461, 1930.

gPROMS Documentation, Process Systems Enterprise, 2005.

Grubisic, P., P. Rempp y H. Benoit. A Universal Calibration for Gel Permeation Chromatography. J. Polymer Sci. B Polymer Phys., 5, 753–759, 1967.

Haider, A. y O. Levenspiel. Drag Coefficient and Terminal Velocity of Spherical and Non Spherical Particles. Powder Tech., 58, 63-70, 1989

Hatzantonis, H., H. Yiannoulakis, A. Yiagopoulos y C. Kiparissides. Recent Developments in Modeling Gas Phase Catalyzed Olefin Polymerization Fluidized Bed-Reactors: The Effect of Bubble Size Variation on the Reactor's Performance. Chem. Eng. Sci., 55, 3237-3259, 2000.

Kern, D. Q. Procesos de Transferencia de Calor. CECSA, 1965.

Perry, R. H. Chemical Engineers' Handbook. New York, Mc Graw Hill, 1973.

Rosen, S. L. Fundamental Principles of Polymeric Materials; 2da. edic.; J.Wiley & Sons: Nueva York, 1993.

Sieder, E. N. y G. E. Tate. Heat Transfer and Pressure Drop of Liquids in Tubes. Ind. Eng. Chem. Res., 28, 1429-1435, 1936.

Referencias

Choi, K. y W. H. Ray. The Dynamic Behaviour of Fluidized Bed Reactors for Solid Catalyzed Gas Phase Olefin Polymerization. *Chem. Eng. Sci.*, 40, 2261-2279, 1985.

Hatzantonis, H., H. Yiannoulakis, A. Yiagopoulos y C. Kiparissides. Recent Developments in Modeling Gas Phase Catalyzed Olefin Polymerization Fluidized Bed-Reactors: The Effect of Bubble Size Variation on the Reactor's Performance. *Chem. Eng. Sci.*, 55, 3237-3259, 2000.

MET team. MET (Most effective technology) for Reactor Continuity. Dow Chemical, 2003.