

SIMULACIÓN DEL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN DE POLIETILENO BAJA DENSIDAD EN AUTOCLAVES CON VARIAS ZONAS

E. Saldívar^{1*}, R. Infante¹, J. Herrera-Ordóñez¹, L. Villarreal¹, R. Flores²

¹Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). Blvd.. Enrique Reyna 140, Saltillo, Coahuila, 25100, México.
esaldivar@ciqa.mx; ²Pemex Petroquímica, Jacarandas 100 Nivel C2, 96558, Coatzacoalcos, Veracruz.

Abstract- En este trabajo se presenta la simulación del proceso de polimerización de polietileno baja densidad (PEBD) en un autoclave multizonas, con el objeto de entender cómo se conforma la distribución de pesos moleculares (DPM), que confiere sus propiedades únicas al PEBD. Aunque existen varios trabajos en la literatura en los que se simula este proceso, la cinética aún no está completamente entendida y existen importantes puntos relativos a la cinética de la reacción y los factores que dominan la DPM, que no han sido discutidos con un enfoque realista y útil para este tipo de procesos a nivel industrial. Nuestro enfoque combina simulaciones con un paquete de propósito general (Polyred), cálculos cinéticos simples y observaciones experimentales para determinar qué factores determinan la DPM. Se encuentra que a temperaturas moderadas (160-200°C) la longitud de cadena es dominada por la terminación por combinación, pero a mayores temperaturas, es controlada por reacciones de transferencia a especies pequeñas (monómero e impurezas). Por otra parte, la bimodalidad en la DPM no se obtiene sólo por reacciones simples (iniciación, propagación, terminación, transferencia a especies pequeñas), sino requiere de reacciones de transferencia al polímero. Finalmente, se discuten ciertas características de la cinética de polimerización por radicales libres que sólo se presentan en estos complejos procesos que operan a muy altas temperaturas y presiones (160-300°C, 20,000 psi) con tiempos de residencia del orden de segundos.

Introducción

Existe un número grande de trabajos en los que se modelan reactores de polimerización de etileno baja densidad; sin embargo, es de resaltar que la cinética aún no está completamente entendida y que existen importantes puntos relativos a la cinética de la reacción y los factores que dominan la DPM que no han sido discutidos con un enfoque útil para este tipo de procesos a nivel industrial. La DPM es de enorme importancia práctica pues determina la reología del material y su desempeño en las aplicaciones. Si no se tiene una DPM suficientemente ancha, no se obtiene una buena elasticidad en el fundido y no se logra estabilidad de la burbuja durante los procesos de formación de película (por ejemplo para bolsas)¹. Generalmente, los trabajos en la literatura se han enfocado en un ejercicio de modelamiento matemático, en muchos casos detallado, pero sin enfocarse en los aspectos relevantes a la calidad del producto determinada por la DPM (y la reología resultante) y se ha omitido, en la gran mayoría de ellos, la relevancia de la separación de fases entre el monómero y el polímero sobre la cinética de reacción y la DPM resultante². Sólo algunos trabajos recientes han tratado de profundizar en los aspectos que conforman la DPM y que determinan las propiedades únicas del PEBD, no igualadas incluso con tecnologías de polimerización vía metalocenos^{3,4}. En este primer trabajo de nuestro grupo en esta área revisamos la literatura existente, identificamos los aspectos relevantes a estudiar y presentamos los primeros ejercicios de simulación del proceso empleando dos niveles de complejidad en los modelos matemáticos usados. La intención, además de identificar los aspectos a estudiar con más profundidad, es responder algunas preguntas básicas como: i) ¿cuál es el paso de reacción que domina la terminación de cadenas? y ii) en reactores multizona, ¿la diferencia de temperaturas en las zonas es suficiente para explicar la presencia de hombros en la DPM?. Por básicas que parecen estas preguntas, la literatura existente no brinda respuestas a las mismas.

Villa y col.⁵ estudiaron el efecto del mezclado imperfecto en el comportamiento dinámico y la estabilidad de la operación de un reactor autoclave de una zona empleando un modelo de compartimentos. Encontraron que a bajas temperaturas el consumo de iniciador disminuye monótonicamente con la temperatura; sin embargo, a altas temperaturas el mezclado imperfecto aumenta considerablemente el consumo de iniciador, un hecho observado en la práctica⁶. La conclusión es que cuando se emplea un modelo de tanque ideal perfectamente mezclado el comportamiento predicho es de disminución monótonica de consumo de iniciador con la temperatura en todo el rango de temperaturas; sólo un modelo de mezclado imperfecto predice un consumo mínimo a una cierta temperatura. Otra conclusión importante de este trabajo es que la imperfección en el mezclado amplía el margen de estabilidad de la operación adiabática para una alimentación fija de iniciador.

Iedema y col.³ desarrollaron un modelo que toma en cuenta la distribución de tamaños de cadena y la distribución de ramas largas en un solo reactor CSTR. Encontraron que podían reproducir la bimodalidad de muestras de PEBD comerciales ajustando solamente la constante cinética de ruptura y tomando el resto de parámetros de la literatura. A diferencia de trabajos anteriores de modelamiento de DPM y por primera vez, en este trabajo se reportan polidispersidades tan altas como 25 (anteriormente sólo se habían reportado valores máximos de alrededor de 5).

Wells y Ray⁴ emplean un esquema cinético muy detallado que incluye transferencia al polímero y ruptura y lo aplican a un arreglo de reactores CSTR que simulan la no idealidad en el mezclado de un reactor autoclave de una zona mediante técnicas de dinámica de fluidos computacional (CFD) y mediante un modelo de compartimentos. Dentro de los principales resultados obtenidos se encuentra que en un reactor isotérmico de una sola zona son los efectos cinéticos los que producen hombros en la DPM, mientras que el mezclado imperfecto tiene poca contribución en la forma de la DPM. Sin embargo, en la operación adiabática, el mezclado imperfecto amplía el rango de operación estable del reactor y favorece las condiciones para la aparición de hombros en la DPM. Identifican la reacción de terminación por acoplamiento como el principal mecanismo de terminación de cadenas.

Sección Experimental

Está bien documentado que las reacciones que ocurren en la polimerización de etileno se pueden representar en forma simplificada por el mecanismo de reacción que incluye los siguientes pasos: iniciación, propagación, transferencia a especies pequeñas (monómero, inertes o impurezas), terminación por combinación, transferencia intramolecular (backbiting), transferencia al polímero o intermolecular y ruptura. Como se mencionó, se utilizaron dos niveles de complejidad en los modelos. En el modelo simplificado sólo se consideran los pasos de iniciación, propagación, terminación, transferencia a especies pequeñas y ruptura. En los cálculos con Polyred sí se incluyen todos los pasos elementales con pormenores.

El modelo simplificado requiere al menos el balance de energía y los balances de materia de cada especie química que interviene en el mecanismo y se supone mezclado perfecto en el reactor

El balance de materia de la especie química i , se puede representar en forma general como:

$$\frac{dS_i}{dt} = Fx_i^{in} / W_i - Fx_i^{out} / W_i + R_i V \quad (1)$$

Donde S_i representa las moles totales de la especie química i en el reactor, x_i^{in} representa la fracción masa de la especie i en la alimentación al reactor y x_i^{out} la fracción masa a la salida del reactor y R_i la velocidad de reacción de esa especie (mol/(Ls)), determinada por las reacciones en las que interviene en el mecanismo, ya sea como reactivo (términos negativos) o como producto (términos positivos). W_i representa el peso molecular de la especie i y F es el flujo másico total que entra y sale del reactor (esencialmente etileno). Se asume operación en el estado estacionario por lo que el flujo de entrada es igual al de salida. Asimismo, la operación en estado estacionario permite

desvanecer los términos de derivadas en tiempo t en el lado izquierdo de las ecuaciones. Las expresiones de velocidad de reacción para cada especie quedan como sigue:

Iniciador

$$R = -K_d I \quad (2)$$

Radicales libres poliméricos

$$R = 2fK_d I - K_t P^2 / V \quad (3)$$

Monómero

$$R = -K_p P M / V \quad (4)$$

Polímero inactivo

$$R = K_t P^2 / V \quad (5)$$

Donde I significa iniciador o catalizador, M significa monómero y P radicales libres poliméricos. P_n representará un radical libre de longitud n , y D_n representa un polímero muerto de longitud n . f es la eficiencia con la que los radicales primarios generan cadenas poliméricas y V es el volumen de reacción.

La aplicación de la ecuación (1) a las especies monómero, iniciador y radicales libres totales, utilizando las expresiones de velocidad de reacción correspondientes, resulta en las siguientes ecuaciones¹:

Iniciador (moles)

$$I = \frac{F x_I^{in} / W_I}{K_d + 1/\theta} \quad (6)$$

Monómero (moles)

$$M = \frac{F x_M^{in} / W_M}{K_p P / V + 1/\theta} \quad (7)$$

Radicales libres totales (moles)²

$$P = \left(\frac{2fK_d I V}{K_t} \right)^{1/2} \quad (8)$$

Balance de energía. En una primera aproximación se puede suponer que los reactores de producción de PEBD operan en forma esencialmente adiabática, si se desprecia el calor que se intercambia con los alrededores (mínimo) y el calor que genera el agitador. El balance de energía en estado estacionario entonces adopta la forma:

$$F \int_T^{T_{in}} \sum_i x_i^{in} C_{p_i}(\tau) d\tau = -F[M]_0 y \Delta H / \rho \quad (9)$$

donde $C_{p_i}(\sigma)$ es la capacidad calorífica de la especie i en función de la temperatura, T y T_{in} son las temperaturas de la mezcla de reacción y de la alimentación, respectivamente, $[M]_0$ es la concentración del monómero en la alimentación, y es la conversión y ΔH es el calor de polimerización del etileno. La sumatoria corre sobre los componentes de la alimentación (esencialmente etileno y posiblemente polímero, si no se está en la primera sección del reactor).

Cálculo de la distribución de pesos moleculares (DPM). Se calculó la DPM para cada zona del reactor asumiendo que cada zona se puede representar como un CSTR's (reactor perfectamente agitado) y que el comportamiento del reactor total se puede aproximar por una serie de CSTR's, cada uno operando a una temperatura diferente. La DPM del modelo simplificado se obtuvo por suma de las DPM's producidas en cada zona tomando como base la expresión de Hamielec, 1992⁷.

¹ En la derivación de las ecuaciones se ha supuesto que la densidad del medio de reacción es la del etileno (ρ) a condiciones de reacción (supercríticas) y se ha empleado la igualdad $X_i^{out} = S_i W_i / V \rho$ y la identidad $V \rho / F = \theta$ (tiempo de residencia promedio)

² Se empleó la suposición de estado estacionario del reactor en virtud de la cual, dada la corta vida de los radicales libres, se considera que los términos de entrada y salida de radicales al reactor son despreciables.

La distribución de longitud de cadenas vivas lineales (DLCV) está dada por

$$[P_n] = [P_1](\tau + \beta)\phi^n \quad (10)$$

Donde n es la longitud de cadena; τ , β y ϕ son parámetros adimensionales que dependen de los coeficientes cinéticos de propagación (K_p), terminación por acoplamiento y desproporción (K_{tc} y K_{td}) y transferencia de cadena al monómero y a agentes (K_{trM} y K_{trX}). También dependen de las concentraciones de monómero $[M]$, agentes de transferencia $[X]$ y de la concentración total de radicales $[P]$.

La rapidez de producción de moléculas de polímero “muerto” de longitud de cadena n , $R_D(n)$, está dada por

$$R_D(n) = \frac{d[D_n]}{dt} = K_p[P][M](\tau + \beta)\left\{\tau + \frac{\beta}{2}(\tau + \beta)(n-1)\right\}\phi^n \quad (11)$$

Variables que determinan M_n . Además de obtener la DPM completa es útil tener un modelo simple que capture en una sola ecuación el efecto principal de las constantes cinéticas sobre el peso molecular; esto se puede hacer para el cálculo de M_n . El peso molecular promedio en número se puede calcular en términos de la longitud de cadena promedio en número X_n como $M_n = X_n W_M$; a su vez, X_n está dada por el siguiente cociente:

$$X_n = \frac{K_p[P][M]}{K_t[P]^2 + K_{tr}[X][P] + K_s[P]} \quad (12)$$

donde el primer término del denominador es la terminación bimolecular, el siguiente término representa terminación por transferencia de cadena a una especie $[X]$ (por ejemplo impureza) con coeficiente cinético K_{tr} y el tercer término representa la terminación por ruptura o escisión.

Resultados y Discusión

Para contestar la primera de las preguntas planteadas en la introducción analizamos un caso particular de la ecuación (12). Supongamos que la terminación por combinación controla la

interrupción del crecimiento de las cadenas; entonces la ecuación resulta en $X_n = \frac{K_p[M]}{K_t[P]}$. Por otra

parte, manipulando las ecuaciones anteriores se puede llegar a la siguiente expresión:

$$X_n = \frac{K_p[M]}{\left(\frac{K_t 2fK_d V F x_i^{in} / W_i}{K_d + 1/\theta}\right)} \quad (13)$$

Es instructivo considerar dos casos límite en la ecuación (13)

1) $K_d \gg 1/\theta$, que corresponde a un valor grande de θ . Esta situación corresponde físicamente al caso en que el tiempo de residencia es grande y, en términos relativos, K_d también es grande, lo que implica descomposición prácticamente total del iniciador. Este es típicamente el caso en los reactores de polimerización de etileno tipo autoclave (tiempos de residencia del orden de 60 s, mientras el tiempo de vida media de descomposición de un iniciador a las condiciones de este proceso es del orden de 0.1-0.2 s). La consecuencia en la ecuación (13), y refiriéndonos al cociente entre paréntesis en el denominador de la ecuación, es que sólo el primer término de ese denominador es importante y K_d se cancela debido a que aparece en el numerador y el denominador del cociente. X_n entonces no depende de K_d . *Una importante conclusión en este caso, es que el efecto de temperatura sobre X_n dependerá esencialmente de la energía de activación de propagación y a mayor temperatura se tendrá mayor peso molecular, lo que es atípico contrastado con teorías simples de polimerización por radicales libres.*

2) $1/\theta \gg K_d$, que corresponde a un valor muy pequeño de θ . En este caso el tiempo de residencia es pequeño en términos relativos y el iniciador sólo se descompone parcialmente. En estas condiciones el término de K_d no se puede cancelar y el *efecto de temperatura sobre X_n estará*

dominado por la energía de activación de descomposición del iniciador y a mayor temperatura se tendrá menor peso molecular.

Dado que la operación de los reactores multizonas cae en el caso límite 1, el solo considerar terminación por combinación implicaría que el peso molecular aumentara con la temperatura. Sin embargo, en la práctica se observa que el peso molecular disminuye con la temperatura. Esto implica que a altas temperaturas, la terminación de cadenas ocurre preferentemente por transferencia y por ruptura, mecanismos adicionales de terminación de cadena, que además se favorecen a altas temperaturas (requieren una abstracción de hidrógeno que requiere alta energía y por ende tiene alta temperatura de activación).

Para responder a la segunda pregunta se efectuó el cálculo de la DPM completa para cada zona utilizando como base la ecuación (11) y la suma ponderada de las distribuciones de cada zona. Se concluye que utilizando las condiciones típicas de operación de las plantas con reactores multizonas, no se obtiene suficiente separación en las cadenas primarias (sin considerar ramas) para obtener distribuciones bimodales. La Fig. 1 ilustra un cálculo típico y se contrasta con una curva experimental de GPC. La desviación de la curva teórica respecto a la experimental se explica con base en que el modelo simple no incluye el cálculo de ramas.

Conclusiones

1. El mecanismo dominante de terminación de cadenas en el caso de reactores multizonas de DPM es transferencia a especies pequeñas y no combinación.
2. La mera diferencia de temperaturas y su efecto en las cadenas primarias no es responsable de la obtención de distribuciones bimodales. Aunque por razones de espacio no se discute aquí, existe evidencia que la separación o no de fases (polímero –monómero) afecta el paso de transferencia al polímero y es fundamental en la aparición de hombros en la DPM.

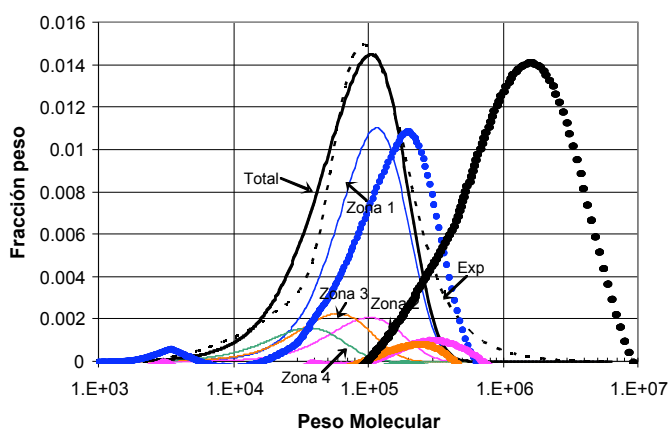


Fig. 1. Simulación de la DPM de PEBD en cada zona y la DPM total obtenida en un reactor de 4 zonas y comparación con curva experimental obtenida por GPC.

Referencias

1. N. A. Dotson, R. Galván, R. L. Laurence, M. Tirrel, *Polymerization Process Modeling*, 1996, VCH Publishers.
2. W. Chan., P.E. Gloor, A.E. Hamielec, *AIChE J.*, 1993, 39-1, 111-126.
3. P. D. Iedema, M. Wulkow, H.C.J. Hoefsloot, *Macromolecules*, 2000, 33, 7173-7184.
4. Wells, G. J.; Ray, W. H.; *Macromol. Mat. Eng.*, 2005, 290, 319-346.
5. Villa, Carlos M., J. O. Dihora, and W. H. Ray, *AIChE Journal*, 1998, 44, 7, 1646-1656.
6. G. Luft, H. Bitsch, *J. Macromol. Sci. Chem.* 1977, A11(6), 1089-1112.
7. Hamielec, A. E., "Polymerization Processes", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed., A21, 324-330 (1992).