

Modelamiento de un reactor de lecho fluidizado para la copolimerización de etileno - propileno

Juan Guillermo Cadavid Estrada*,
Alfonso Conde Cotes**

Modeling of a fluidized bed reactor for the ethylene-propylene copolymerization

RESUMEN

En este artículo se presenta el modelo matemático para un reactor de lecho fluidizado, en el cual se desarrolla la copolimerización entre etileno y propileno utilizando catalizadores Ziegler - Natta. El modelo incluye el planteamiento de la cinética de la copolimerización, considerando la existencia de dos tipos de sitios activos: reacciones de transferencia espontánea de actividad y reacciones de desactivación. También se estudia y se simula el crecimiento de una partícula polimérica expuesta a un ambiente (concentración de monómeros y temperatura) que representa las condiciones de la fase emulsiva del reactor de lecho fluidizado. A partir del modelo de crecimiento se plantea el estudio de la distribución de tamaños de partículas en el interior del reactor. El modelo de dos fases de Kunii - Levenspiel sirve de base para el modelamiento y la simulación del reactor de lecho fluidizado, donde se consideraron dos casos extremos para la mezcla del gas en la fase emulsión (perfectamente mezclado y flujo pistón). La solución de los modelos incluye el planteamiento de las ecuaciones de balance de masa (para los dos monómeros) y de balance de energía, acopladas a los modelos de crecimiento y de distribución de tiempos de residencia.

PALABRAS CLAVES

Modelamiento, simulación, reactor de lecho fluidizado, catalizador Ziegler - Natta, cinética, sitios activos, desactivación, crecimiento, emulsión, burbuja, distribución de tamaños, mezcla perfecta, flujo pistón.

ABSTRACT

A mathematical model for the ethylene - propylene copolymerization with a Ziegler - Natta catalyst in a gas phase fluidized bed reactor is presented. The model includes a two active site kinetic model with spontaneous transfer reactions and site deactivation. Also, it is studied and simulated the growth of a polymeric particle which is exposed to an outside atmosphere (monomers concentrations and temperature) that represent the emulsion phase conditions of the reactor. Particle growth model is the basis for the study of the sizes distribution into the reactor. Two phase model of Kunii - Levenspiel is the basis for the modeling and simulation of the fluid bed reactor, the models developed consider two extreme cases for the gas mixed grade in the emulsion phase (perfectly mixed and plug flow). The solution of the models includes mass (for the two monomers) and energy balances, coupled with the particle growth and residence time distribution models.

KEYWORDS

Modeling, simulation, fluidized bed reactor, Ziegler - Natta catalyst, kinetic, active sites, deactivation, growth, emulsion, bubble, size distribution, perfectly mixed, plug flow.

* Ingeniero químico, M. Sc. en ingeniería química. Instructor asociado de la Universidad Nacional de Colombia. jgcdavide@unal.edu.co.

** Ingeniero químico, Ph. D. en ingeniería química. Profesor asociado de la Universidad Nacional de Colombia.alcon545@hotmail.com.

INTRODUCCIÓN

Hasta hace algunos años la obtención comercial de polímeros y copolímeros de olefinas se realizaba exclusivamente mediante reacciones de crecimiento por radicales libres. En la década de los cincuenta, Karl Ziegler y Giulio Natta utilizaron catalizadores de titanio para la homopolimerización de olefinas, con lo que aparecieron los polímeros estereoespecíficos, esto es, polímeros lineales en los cuales los enlaces de las unidades básicas tienen una configuración estérica regular. La estereoespecificidad de un polímero está íntimamente relacionada con las propiedades del mismo.

Desde su aparición, hacia 1956, la homopolimerización y copolimerización de olefinas usando catalizadores Ziegler - Natta (CZN) es un tema de gran investigación a escala mundial; nuevos catalizadores, altamente activos y selectivos, se han desarrollado de manera continua, ofreciendo la posibilidad de incrementar la productividad y de tener un control más preciso de las propiedades del homopolímero o del copolímero obtenidos^[1]. Por otro lado, continuamente se abren nuevos mercados para polímeros y copolímeros con propiedades físicas, mecánicas y reológicas diferentes a las de las poliolefinas convencionales^[2]. Aunque se ha realizado una gran labor investigativa, varios aspectos relacionados con la homopolimerización y copolimerización de olefinas utilizando CZN permanecen aún sin una explicación clara.

Un aspecto importante que trajo el desarrollo de catalizadores utilizando como agente activo $TiCl_4$ y soportados sobre $MgCl_2$ (catalizadores de tercera generación) fue la aparición de los procesos de polimerización en fase gaseosa en reactores de lecho fluidizado (RLF), los cuales han ido remplazando a los viejos reactores de lodos^[2,3]. Los modelos para reactores de lecho fluidizado van desde las consideraciones teóricas más simples hasta modelos altamente elaborados; algunos consideran la existencia de dos fases (burbuja y emulsión) y otros de tres fases (burbuja, nube-estela y emulsión). Dentro de cada uno de estos modelos existen modificaciones y refinamientos en aspectos como tamaño de burbujas (constante o variable), intercambio de materia y energía entre fases, fase(s) en la(s) que se efectúa la reacción química, etcétera.

En el presente estudio se conjugan tres importantes ramas de la ingeniería química, como el diseño de reactores (específicamente reactores de lecho fluidizado), la copolimerización por vía catalítica (específicamente por catalizadores del tipo Ziegler - Natta de tercera generación), todo lo anterior enmarcado dentro del modelamiento y la simulación de procesos. El trabajo comprende el estudio del mecanismo y la cinética de la copolimerización con CZN, el crecimiento de la partícula de copolímero, el planteamiento de dos modelos para simulación del RLF, incluyendo el estudio de la distribución de tiempos de residencia (DTR) y la distribución de tamaños.

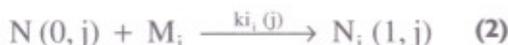
Una de las características más importantes de los polímeros obtenidos mediante polimerización con catalizadores Ziegler - Natta es la amplia distribución de pesos moleculares que se presenta, para la que hay dos causas: (i) existencia de diversos tipos de sitios activos y (ii) existencia de resistencias difusionales en el interior de las partículas poliméricas en crecimiento. La primera se relaciona con una condición netamente cinética, mientras que la segunda se refiere a condiciones físicas que se presentan dentro de la partícula en crecimiento; las dos se encuentran plenamente identificadas y aceptadas^[3, 4, 5, 6, 7], y se tendrán en cuenta al momento de plantear el modelo general.

MECANISMO Y CINÉTICA DE LA COPOLIMERIZACIÓN ESTEREOESPECÍFICA

Aunque no existe consenso acerca de la forma en que el catalizador actúa en el momento de la adición de los monómeros, quizás el mecanismo más aceptado es el propuesto por Cossee^[8], que considera al átomo de titanio como una estructura octaédrica con una posición vacante sobre la que se realiza la reacción. De acuerdo con este modelo, la polimerización estereoespecífica para las olefinas es un proceso por adición aniónico - coordinado, donde el átomo terminal de carbono de la cadena polimérica en crecimiento, que presenta una carga negativa, está enlazado iónicamente con el catalizador cargado positivamente. La reacción de propagación puede considerarse como la adición del monómero ionizado al enlace antes mencionado, formando inicialmente un complejo inestable.

El mecanismo de reacción comúnmente aceptado^[3, 5, 6] para la homopolimerización y copolimerización estereoespecífica de olefinas considera, en forma global, la siguiente secuencia de reacciones: (i) activación del catalizador, (ii) iniciación, (iii) propagación, (iv) reacciones de transferencia de actividad de la cadena y (v) desactivación y envenenamiento. El modelo implementado en este trabajo incluye la presencia de dos tipos de sitios activos y dos monómeros. A continuación se presentan las reacciones principales; en adelante, el índice *j* se refiere al tipo de sitio activo (en este trabajo se consideran dos tipos de sitios activos) y los subíndices *i* y *k* se refieren al tipo de monómero (1 para el etileno y 2 para el propileno).

• Activación e iniciación



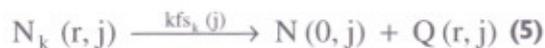
• Propagación



• Transferencia de actividad a monómero



• Transferencia espontánea de actividad



Para las reacciones anteriores, *Q(r,j)* representa una cadena de polimérica inactiva de longitud *r*.

• Reacciones de desactivación



El mecanismo global incluye, además de las reacciones presentadas, transferencia de actividad a hidrógeno al cocatalizador y reacciones de envenenamiento.

De acuerdo con el mecanismo propuesto, se desarrollan a continuación las expresiones para la velocidad de polimerización de cada uno de los monómeros. Inicialmente se presentan las simplificaciones hechas, teniendo en cuenta los datos de constantes cinéticas reportados por J. J. Zacca, J. A. Debling y W.H. Ray^[9].

- a) Se considera que el catalizador se encuentra totalmente activado al momento de entrar al reactor.
- b) Las reacciones de iniciación son muy rápidas.
- c) Existen dos tipos de sitios activos, tipo 1 y tipo 2. Además, el sitio tipo 1 puede transformarse en sitio tipo 2 y posteriormente desactivarse. Los diferentes tipos de sitios activos presentes en un catalizador de tipo $TiCl_4/MgCl_2$ se originan por dos estados diferentes de oxidación del titanio (Ti^{+3} y Ti^{+2}), adicionalmente, se ha demostrado experimentalmente que los centros con Ti^{+3} tienden a reducirse con el paso del tiempo y pasar a Ti^{+2} [10].
- d) La fracción de sitios vacantes es pequeña comparada con la de sitios en los que crece una cadena polimérica.
- e) Se considera que la desactivación de los sitios activos tipo 2 es espontánea (reacción 6) y no obedece a la presencia de algún tipo de impureza.

Con las anteriores suposiciones, es claro que la velocidad de polimerización estará gobernada por las reacciones de propagación, transformación de sitios tipo 1 en tipo 2 y desactivación de estos últimos. Esto conduce a la siguiente expresión general para la velocidad de polimerización de cada uno de los monómeros:

$$R_{pi} = C_i \left[\sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^2 k_{p_{ik}}(j) Y_i(0, j) \right] \quad (7)$$

$Y_i(0, j)$ se puede evaluar a partir de un balance sobre cadenas poliméricas activas, y el resultado se presenta en la ecuación 8; C_1 y C_2 representan la concentración de propileno y etileno dentro de la partícula polimérica, respectivamente.

$$Y_i(0, j) = Y(0, j) \frac{k_{p_{ik}}(j) C_i}{k_{p_{ik}}(j) C_i + k_{p_{ki}}(j) C_k} \quad (8)$$

$Y(0, j)$ representa el llamado momento cero de la distribución de longitudes de cadena del tipo *j*, y está formado por todas las cadenas del tipo *i* con monómeros terminales M_1 y M_2 .

En la tabla 1 se muestran las constantes cinéticas para las reacciones consideradas a una temperatura de

60 °C, junto con las correspondientes energías de activación; estas constantes son las utilizadas en el desarrollo del presente trabajo.

Tabla 1. Constantes cinéticas a 60 °C y energías de activación (kcal/mol)^[53]

	Sitio tipo 1		Sitio tipo 2	
	k_{ref}	E_a	k_{ref}	E_a
kp_{11} (j)	220,477	10	22,047	10
kp_{12} (j)	591,1098	10	130,783	10
kp_{21} (j)	1,701	10	376,396	10
kp_{22} (j)	4,561	10	6,698	10
kd (j)			7,61E-05	1
kt (1,2)	2,28E-04			

MODELO DE CRECIMIENTO DE PARTÍCULAS

Las partículas catalíticas alimentadas a un reactor de lecho fluidizado en el que se está realizando una reacción de polimerización se rompen en múltiples fragmentos en un corto lapso (del orden de dos minutos^[11]); estos fragmentos de catalizador no se separan de la partícula original debido a la acción de entrelazamiento que ejercen las cadenas poliméricas que empiezan a formarse inmediatamente, y todos integran una partícula polimérica. Existen diversos modelos para simular el crecimiento de las partículas poliméricas dentro de un reactor de lecho fluidizado, entre los cuales los más representativos son el modelo multigrano de Nangelf^[6] y el modelo de expansión, originalmente propuesto por Schmeal y Street, y modificado por Sun, Eberstein y Reichert^[12]. Estos modelos parten de suponer que en el tiempo cero el catalizador se encuentra fracturado con los centros activos uniformemente distribuidos; lo anterior obedece al hecho de que el tiempo de fractura es muy corto, comparado con el tiempo medio de residencia de la partícula polimérica dentro del reactor. El modelo multigrano supone que la partícula de polímero está formada por granos pequeños uniformemente distribuidos, cada uno de los cuales contiene en su interior un núcleo esférico de catalizador impermeable a los monómeros, y sobre cuya superficie ocurre la reacción de adición de los mismos; estos granos están rodeados por una coraza de copolímero en crecimiento a través

de la cual se difunden los monómeros. El aumento del tamaño de la partícula polimérica se origina por el crecimiento individual de cada uno de los granos. El modelo de expansión supone que los centros activos del catalizador se encuentran uniformemente distribuidos en capas en toda la partícula de polímero en crecimiento; en este caso el aumento de tamaño se produce por la expansión de cada una de las capas. En el presente trabajo se utilizó el modelo de expansión (figura 1) para simular el crecimiento de las partículas de polímero; el criterio básico obedece a la facilidad matemática que ofrece el modelo para el caso de un sistema copolimérico, comparada con el modelo multigrano. Adicionalmente, se debe tener en cuenta que, sin importar el modelo que se utilice, la difusividad de los monómeros en la partícula pasa a ser la propiedad más importante porque es la que introduce el mayor margen de error; de hecho, en el presente trabajo las difusividades de los monómeros se han dejado como parámetros.

El crecimiento de una partícula de polímero dentro de un reactor de lecho fluidizado es un proceso que depende básicamente del tiempo que ésta permanezca dentro del reactor; la solución del modelo implica el planteamiento de los principios de conservación de la masa para cada una de las especies reaccionantes (monómeros) y la energía, cuyas ecuaciones se presentan a continuación.

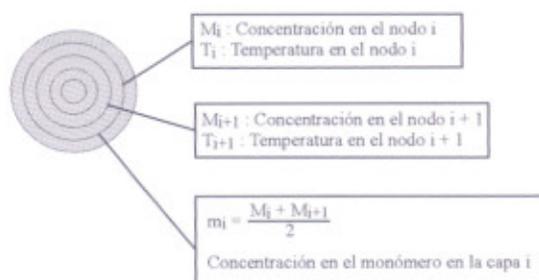


Figura 1. Modelo de expansión para el crecimiento de una partícula de polímero.

• Balance de masa

En estado transitorio, el balance de masa para un monómero i , efectuado sobre un casquete esférico:

$$\frac{\partial C_i(r,t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{e,i} r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - R_{p,i} \quad (9)$$

Las condiciones de frontera e inicial para la solución de la ecuación 9 son:

$$r = 0 \quad \frac{\partial C_i(0,t)}{\partial r} = 0 \quad (10)$$

$$r = R \quad D_{e,i} \frac{\partial C_i(R,t)}{\partial r} = k_i (C_{e,i} - C_i) \quad (11)$$

$$t = 0 \quad C_i(r,0) = 0 \quad (12)$$

En las ecuaciones 9, 10, 11 y 12, C_i es la concentración del monómero i dentro de la partícula, $C_{e,i}$ es la concentración del monómero i en la fase que rodea a la partícula (fase emulsión para un RLF), k_i es el coeficiente de transferencia de masa entre la fase emulsión y la partícula, $D_{e,i}$ es la difusividad efectiva del monómero i en el interior de la partícula y $R_{p,i}$ es la velocidad total de polimerización para el monómero i .

- Balance de energía

En estado transitorio, el balance de energía está representado por:

$$\rho_p c_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(k_e r^2 \frac{\partial T_p}{\partial r} \right) - \sum_i (-\Delta H_i) R_{p,i} \quad (13)$$

Las condiciones de frontera e inicial para la solución de la ecuación 13 son:

$$r = 0 \quad \frac{\partial T_p(0,t)}{\partial r} = 0 \quad (14)$$

$$r = R \quad k_e \frac{\partial T_p(R,t)}{\partial r} = h (T_e - T_p) \quad (15)$$

$$t = 0 \quad T_p(r,0) = T_e \quad (16)$$

Las propiedades del copolímero que aparecen en la ecuación 15 se evaluaron a partir de las mismas propiedades para los homopolímeros, utilizando una regla de mezclado que tiene en cuenta la cantidad de cada uno de los monómeros que se han adicionado a la partícula.

El sistema de tres ecuaciones diferenciales en derivadas parciales (dos de balance de masa para los monómeros y una de balance de energía), acopladas por los términos de reacción, se solucionó mediante discretización por diferencias finitas (se tomaron un total de nueve capas, equivalentes a diez nodos). La solución general del modelo de crecimiento arroja los siguientes resultados:

- Volumen de partícula de polímero contra el tiempo. El volumen de la partícula para la iteración $k+1$ está dado por:

$$V_n^{k+1} = V_n^k \left[\frac{(R_{p,1}^k MW_1 + R_{p,2}^k MW_2) \Delta t}{\rho_p} + 1 \right] \quad (17)$$

- Monómeros adicionados contra tiempo. La cantidad total de monómero adicionada hasta la iteración $k+1$ está dada por:

$$(\text{Mad})_i^{k+1} = (\text{Mad})_i^k + \sum_{n=1}^9 \left[(R_{p,i})_n^{k+1} V_n^{k+1} \Delta t \right] \quad (18)$$

- Perfiles de concentración y de temperatura para la partícula.

En las figuras 2, 3 y 4 se presentan los resultados obtenidos a partir de la implementación del modelo.

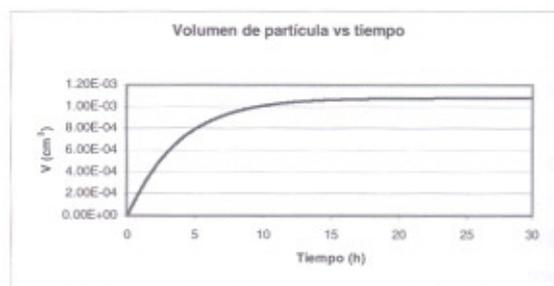


Figura 2. Resultados del modelo de crecimiento, junto con el ajuste obtenido. Datos: $[C_{1,0}] = 2 \text{ mol/l}$, $[C_{2,0}] = 0.4 \text{ mol/l}$, $T_e = 70 \text{ C}$.

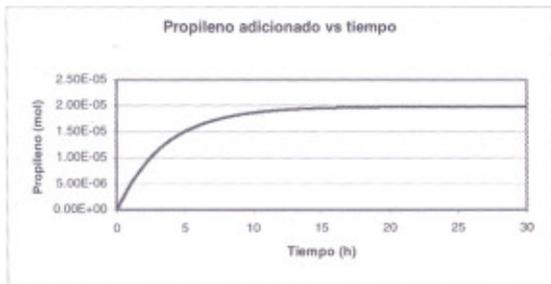


Figura 3. Resultados obtenidos para la cantidad total propileno adicionado, junto con el ajuste obtenido. Datos: $[C_2]_e = 2 \text{ mol/l}$, $[C_2]_g = 0.4 \text{ mol/l}$, $T_g = 70 \text{ C}$.

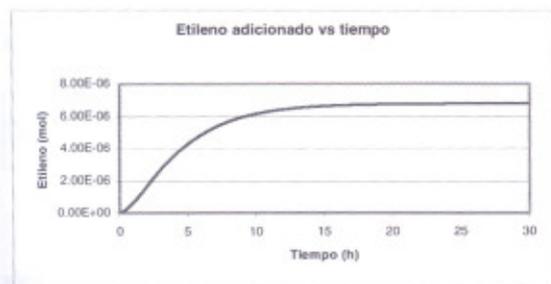


Figura 4. Resultados obtenidos para la cantidad total etileno adicionado, junto con el ajuste obtenido. Datos: $[C_2]_e = 2 \text{ mol/l}$, $[C_2]_g = 0.4 \text{ mol/l}$, $T_g = 70 \text{ C}$.

A los resultados del modelo (volumen de partícula y etileno y propileno adicionados) se les realizó un ajuste por mínimos cuadrados^[13] con el fin de evaluar, en forma analítica, la distribución de tamaños en el interior del reactor.

MODELAMIENTO DEL REACTOR^[14,15,16]

En el presente trabajo se consideraron dos modelos para la simulación del reactor de lecho fluidizado, ambos basados en el modelo de dos fases de Kunii - Levenspiel^[16], considerando casos extremos de mezcla del gas en la fase emulsión; en el primer caso se considera mezcla perfecta y en el segundo, flujo pistón. El desarrollo de cada uno de los modelos se basa en el planteamiento de las leyes de conservación de la masa y la energía en las dos fases sobre un elemento de volumen, para todas las especies presentes dentro del reactor.

Modelo I. Reactor de lecho fluidizado considerando mezcla perfecta para el gas en la fase emulsión

Las principales consideraciones hechas para el desarrollo de este modelo son:

- i. La entrada y salida de productos y reactantes al reactor garantiza una altura constante del lecho.
- ii. Las reacciones de polimerización se llevan a cabo sólo en la fase emulsión.
- iii. La fase emulsión se encuentra perfectamente mezclada, tanto las partículas como el gas.
- iv. El gas en exceso, con respecto al de fluidización mínima, atraviesa el lecho en forma de burbujas en flujo pistón. Las burbujas son esféricas y de tamaño uniforme.
- v. Los coeficientes de transferencia de masa y de calor entre las fases emulsión y burbuja se consideran constantes y se evalúan a las condiciones promedio del reactor.
- vi. No se presentan gradientes de concentración ni de temperatura en la dirección radial.
- vii. Las propiedades del lecho fluidizado se calculan a partir del tamaño promedio de las partículas poliméricas; además no hay aglomeración ni fuga de partículas.
- viii. La alimentación del catalizador es continua.
- ix. La temperatura de la pared del reactor es constante e igual a T_w .
- x. Se considera que el sistema está en estado estacionario.

Balances fase burbuja

En la figura 5 se presenta el elemento diferencial sobre el que se realizan los balances para esta fase.

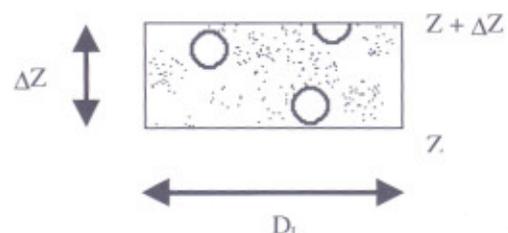


Figura 5. Elemento diferencial de volumen para un reactor de lecho fluidizado.

En las siguientes ecuaciones se registran los resultados finales de los balances.

- Balance de masa

$$C_{i,b} = C_{i,e} \left[1 - \exp\left(\frac{-K_{i,be}}{U_b} Z\right) \right] + C_{i,e} \exp\left(\frac{-K_{i,be}}{U_b} Z\right) \quad (19)$$

- Balance de energía

$$\frac{dT_b}{dZ} = \frac{H_{be} (T_e - T_b)}{U_b (c_{p1} C_{1,b} + c_{p2} C_{2,b})} \quad (20)$$

La ecuación 20 se integró utilizando el método de Euler para calcular el perfil de temperatura del gas en la fase burbuja a lo largo del reactor.

Balances fase emulsión

En el presente caso, por considerarse esta fase perfectamente mezclada, el elemento de volumen para efectuar los balances no es diferencial, sino que está conformado por toda la fase (figura 6). En las siguientes ecuaciones se presentan los resultados finales de los balances.

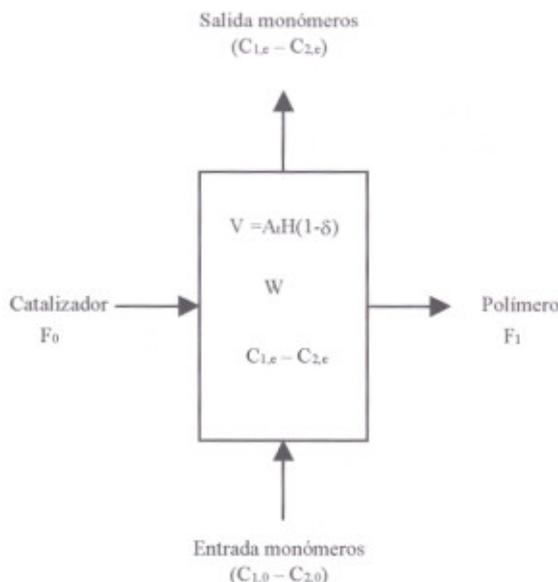


Figura 6. Esquema para balances en la fase emulsión.

- Balance de masa

$$\left\{ U_e \varepsilon_{mf} (1 - \delta) - U_b \delta \left[\exp\left(\frac{-K_{i,be}}{U_b} H\right) - 1 \right] \right\} - \frac{1}{(C_{i,0} - C_{i,e}) A_t} \left\{ \text{Consumo de } i \text{ en las partículas} \right\} = 0 \quad (21)$$

- Balance de energía

$$U_e A_t \varepsilon_{mf} (1 - \delta) \left[(T_0 - T_{ref}) (C_{1,0} c_{p1} + C_{2,0} c_{p2}) - (T_e - T_{ref}) (C_{1,e} c_{p1} + C_{2,e} c_{p2}) \right] + A_t \delta H_{be} \int_0^H (T_b - T_e) dZ + \left\{ \text{calor generado por reacción en las partículas} \right\} - A_t \delta \int_0^H [K_{1,be} (C_{1,b} - C_{1,e}) + K_{2,be} (C_{2,b} - C_{2,e})] (T_b - T_{ref}) dZ - \pi D_t H h_w (T_e - T_w) = 0 \quad (22)$$

En las ecuaciones 21 y 22 los términos relacionados con consumo de monómeros y generación de calor en las partículas se evaluaron a partir del modelo de crecimiento y de la distribución de tiempos de residencia de las partículas en el interior del reactor; de acuerdo con la suposición iii, se considera que la fase emulsión (que contiene las partículas de polímeros) se encuentra perfectamente mezclada; con lo anterior, se puede realizar un balance sobre las partículas de polímero y obtener la distribución de tamaños dentro del reactor (figura 6). De modo global, los resultados se presentan en las ecuaciones 23, 24 y 25, y están basados en los desarrollos presentados por Kunni y Levenspiel^[16, 17, 18].

$$\frac{W}{F_0} = \int_{r_i}^{r_{i+1}} \frac{r^3}{\mathfrak{R}(r) r_i^3} G(r, r_i) dr \quad (23)$$

$$G(r, r_i) = \exp\left[-\int_{r_i}^r \frac{F_1 / W + K(r)}{\mathfrak{R}(r)} dr\right] \quad (24)$$

$$P_1(r) = \frac{F_0}{W} \frac{r^3}{\mathfrak{R}(r) r_i^3} G(r, r_i) \quad (25)$$

Implícitamente, dentro de los balances para partículas se ha tenido en cuenta el resultado del modelo de crecimiento que cuantifica el cambio del volumen de la partícula a medida que se van adicionando los monómeros. El consumo de monómeros en las partículas se cuantifica, como ya se dijo, con la solución de los modelos de crecimiento y de distribución de tamaños:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Consumo de } i \text{ en} \\ \text{las partículas} \end{array} \right\} = \int_{r_1}^{r \rightarrow \infty} p_1(r) \dot{M}_i(r) dr \quad (26)$$

El calor generado por las reacciones de adición de monómeros está entonces dado por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{calor generado por} \\ \text{reacción en las partículas} \end{array} \right\} = \sum_{i=1}^2 \int_{r_1}^{r \rightarrow \infty} p_1(r) \dot{M}_i(r) (-\Delta H_i)_r dr \quad (27)$$

En la figura 7 se observa el resultado del modelo de distribución de tiempos de residencia.

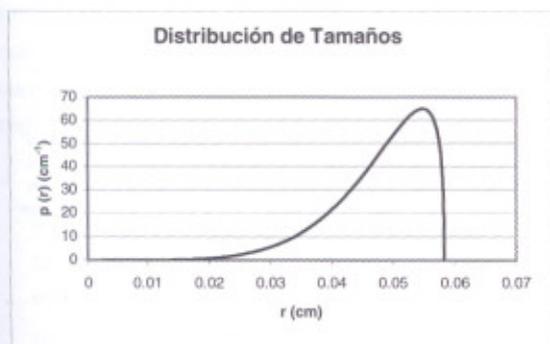


Figura 7. Distribución de tamaños a partir del modelo de distribución de tiempos de residencia. Datos: $[C_{1,0}]_e = 2 \text{ mol/l}$, $[C_{2,0}]_e = 0.4 \text{ mol/l}$, $T_0 = 70 \text{ C}$, $W = 16'259.205 \text{ g}$, $F_0 = 600 \text{ g/h}$, $F_1 = 3'743.810 \text{ g/h}$.

La solución básica para este modelo de reactor consiste en suponer la temperatura y la concentración de los monómeros en la fase emulsión, resolver los modelos de crecimiento y de distribución de tiempos de residencia, cuantificar con éstos el consumo de cada uno de los monómeros y el calor generado por las reacciones de polimerización y, con estos valores, verificar los supuestos con las ecuaciones 21 y 22 hasta que haya convergencia.

Modelo II. Reactor de lecho fluidizado considerando flujo pistón para el gas en la fase emulsión

Este modelo considera válidas la mayor parte de suposiciones hechas en el modelo anterior; la diferencia fundamental consiste en suponer que el gas en la fase emulsión atraviesa el lecho fluidizado en flujo pistón con una velocidad constante (U_e). Lo anterior implica que se mantienen válidas todas las suposiciones del modelo anterior, menos la *iii*. El desarrollo matemático es muy similar al del caso anterior; la única diferencia radica en el hecho de que los balances para el gas en la fase emulsión están representados por ecuaciones diferenciales de primer orden en lugar de ecuaciones algebraicas; los balances para la fase burbuja y para las partículas son iguales que en el caso del modelo I, ya que permanecen válidas las consideraciones hechas sobre estas dos fases.

Con lo anterior, sólo se presentan a continuación las ecuaciones de balance para la fase emulsión.

- Balance de masa

$$\frac{dC_{i,e}}{dZ} = \frac{\delta K_{i,bc}}{\epsilon_{mf} U_e (1-\delta)} (C_{i,b} - C_{i,e}) - \frac{1}{\epsilon_{mf} U_e A_t (1-\delta)} \left\{ \begin{array}{l} \text{consumo en} \\ \text{las partículas} \end{array} \right\} \quad (28)$$

- Balance de energía

$$\frac{dT_e}{dZ} = \frac{1}{c_{p1}C_{1,e} + c_{p2}C_{2,e}} \left[\begin{array}{l} \frac{H_{bc}}{\epsilon_{mf} U_e (1-\delta)} (T_b - T_e) \\ + \frac{(1-\epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf} U_e A_t (1-\delta)} \left[\begin{array}{l} \text{Calor generado por} \\ \text{reacción en partículas} \end{array} \right] \\ + \frac{[c_{p1}K_{1,bc}(C_{1,b} - C_{1,e}) + c_{p2}K_{2,bc}(C_{2,b} - C_{2,e})]}{\epsilon_{mf} U_e (1-\delta)} (T_b - T_{mf}) \\ - \left[c_{p1} \frac{dC_{1,e}}{dZ} + c_{p2} \frac{dC_{2,e}}{dZ} \right] (T_e - T_{mf}) - \frac{\pi D_t h_w (T_e - T_w)}{A_t \epsilon_{mf} U_e (1-\delta)} \end{array} \right] \quad (29)$$

La solución de este modelo se obtuvo por integración numérica y simultánea de las ecuaciones de balance de masa para cada uno de los monómeros, y de balance de energía para las fases burbuja y emulsión; el sistema de ecuaciones diferenciales está acoplado, como en el caso anterior, con los modelos de crecimiento y de distribución de tiempos de residencia.

RESULTADOS

El programa se utilizó para predecir el comportamiento del reactor de lecho fluidizado mediante la variación de diferentes parámetros y propiedades; podría decirse que cualquiera de las variables de entrada tendrá un efecto sobre las demás; sin embargo, debido a la gran cantidad de posibilidades que lo anterior implica, se decidió seleccionar algunas de las variables que se consideraron más importantes. Éstas son:

- Diámetro del catalizador.
- Flujo del catalizador.
- Velocidad superficial del gas.

También se utilizó el programa para comparar los dos modelos implementados.

Las variables de respuesta para cada uno de estos análisis son las siguientes:

- Conversión (X) de cada uno de los monómeros.
- Temperatura de la fase emulsión (T_e) para el caso del modelo de mezcla perfecta, y perfil de temperatura para esta misma fase en el caso del modelo de flujo pistón.
- Diámetro medio del polímero obtenido (d_p).
- Flujo de polímero obtenido (F_p).
- Productividad (P). Definida en este caso como la relación de masa de polímero producido por unidad de masa de catalizador.
- Distribución de tamaños dentro del reactor [$P(r)$].

En la tabla 1 se muestran en forma general las condiciones utilizadas en las diferentes simulaciones.

Tabla 1. Condiciones generales para las diferentes simulaciones

Variable		Valor
Diámetro del reactor	m	2,5
Altura del reactor	m	6
Temperatura de alimentación	K	343,15
Temperatura de pared	K	330
Presión de operación	bar	38
Diámetro del catalizador	μm	50
Flujo del catalizador	g/h	720
Velocidad superficial del gas	cm/s	35
Difusividad de C_3 y C_2	cm ² /s	0,000001

Influencia del diámetro del catalizador

Dentro de la bibliografía consultada se encontró que normalmente el tamaño del catalizador alimentado a un reactor de lecho fluidizado está entre 30 y 100 μm ; por tanto, para verificar la influencia de esta variable se corrió el programa para los siguientes tamaños de catalizador: 20, 40, 60, 80 y 100 μm . Los resultados se registran en la tabla 2, y en la figura 8 se presentan las distribuciones de tamaño obtenidas.

Tabla 2. Resultados para la variación en el diámetro del catalizador

d_{cat} (μm)	X_{C_3} (%)	X_{C_2} (%)	T_e (C)	(μm)	F_p (kg/s)	P (kg/g)
20	1,79	2,04	97	498	2,61	13,07
40	1,04	1,31	85	872	1,70	8,48
60	0,74	0,96	80	1.201	1,28	6,40
80	0,57	0,75	77	1.497	1,04	5,18
100	0,46	0,59	75	1.746	0,94	4,68

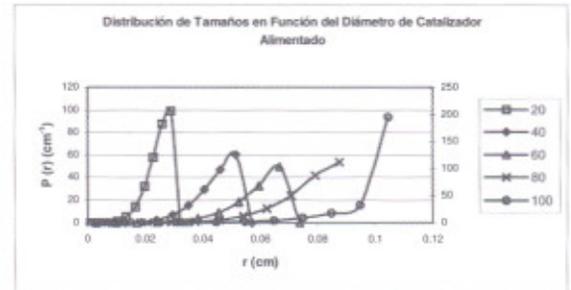


Figura 8. Distribución de tamaños en función del diámetro del catalizador alimentado al reactor. Las curvas asociadas a 20 μm , 40 μm , 60 μm y 80 μm deben leerse sobre el eje vertical izquierdo y la curva asociada a 100 μm , sobre el eje vertical derecho.

De acuerdo con los resultados presentados en la tabla anterior, se ve cómo esta variable afecta de manera significativa el comportamiento del lecho fluidizado, tanto en las condiciones de operación, reflejadas en la temperatura de la fase emulsión, como en las características y cantidad de producto obtenido. Se considera que la explicación básica para el comportamiento encontrado está relacionada con el control difusivo que existe en el interior de la partícula de polímero en crecimiento; así, partículas con un tamaño inicial "peque-

ño" no presentan mayor restricción a la llegada de los monómeros hasta los centros activos del catalizador, lo que hace que la conversión sea mayor que en el caso de partículas originales de un tamaño "grande"; al haber mayor cantidad de monómeros reaccionando, el calor liberado es mayor y por tanto la temperatura de la fase emulsiva aumenta, al igual que las demás variables presentadas, con excepción del diámetro final de la partícula de polímero obtenido que, como era de esperarse, es proporcional al tamaño original del catalizador.

Otro aspecto importante está relacionado con la figura 8, donde se registran las distribuciones de tamaños obtenidas en las cinco simulaciones realizadas. Se debe observar que todas las distribuciones están sesgadas hacia el radio mayor en cada uno de los casos, y muy especialmente en el caso de los tamaños de 80 y 100 μm . La explicación de este comportamiento se asocia con los impedimentos difusivos para que los monómeros alcancen los centros activos del catalizador y con la desactivación de los centros activos del mismo. Puede decirse que en los cinco casos están actuando los dos fenómenos, pero en el caso de 80 y 100 μm los fenómenos de desactivación del catalizador son más palpables debido a que el tiempo medio de residencia de las partículas es mayor. Para verificar la hipótesis anterior, se realizaron las siguientes pruebas:

- Una forma de disminuir el tiempo de residencia de las partículas es aumentar el flujo de catalizador; por tanto, se realizó una simulación tomando como base una alimentación de partículas de 100 μm y un flujo de catalizador de 1.400 g/h.
- Para verificar la influencia de la desactivación de los centros activos del catalizador, se realizó una simulación variando la constante de desactivación de éstos de $7,61 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a $9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, y partiendo nuevamente de una alimentación de partículas de 100 μm .

Para estas dos pruebas no se modificaron las demás variables presentadas en la tabla 1. En la figura 9 se muestran las distribuciones de tamaños para el ensayo original de 100 μm (denominado como 1 dentro de la gráfica) y para las dos pruebas descritas (2 para el caso de aumento en el flujo de catalizador y 3 para la disminución en la constante de desactivación).

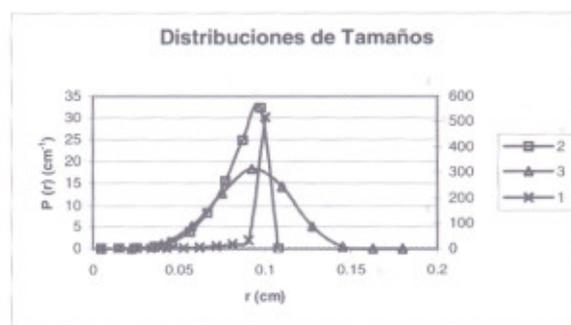


Figura 9. Distribución de tamaños para catalizador alimentado de 100 μm . Las curvas asociadas a 2 y 3 deben leerse sobre el eje vertical izquierdo y la asociada a 1 sobre el eje vertical derecho.

Se debe observar que la disminución del tiempo de residencia, mediante el aumento en el flujo de catalizador, hace que la distribución se comporte en forma similar a las distribuciones de la figura 8; por otro lado, la disminución en la constante de desactivación conduce a una distribución de tamaños "normal"; con lo anterior, podría decirse que en este último caso, a pesar de presentarse el impedimento difusivo, el que gobierna realmente la distribución es el fenómeno cinético asociado con la desactivación de los centros activos.

Influencia del flujo de catalizador

Para el estudio de esta variable se realizaron cuatro corridas, probando los siguientes flujos: 800, 1.000, 1.200 y 1.500 g/h de catalizador alimentado al reactor. El modelo utilizado fue el de mezcla perfecta, en tanto que las condiciones generales para la realización de la simulación son las mismas de la tabla 1. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3, junto con la figura 10, donde se registran las distribuciones de tamaño para estas simulaciones.

Tabla 3. Resultados para la variación en el flujo de catalizador

F_0 (g/h)	X_{C_3} (%)	X_{C_2} (%)	T_0 (C)	(μm)	F_1 (kg/s)	P (kg/g)
800	0,88	1,12	82	1.020	1,54	6,92
1.000	1,09	1,32	86	1.007	1,89	6,81
1.200	1,28	1,51	90	999	2,26	6,78
1.500	1,61	1,82	96	992	2,83	6,78

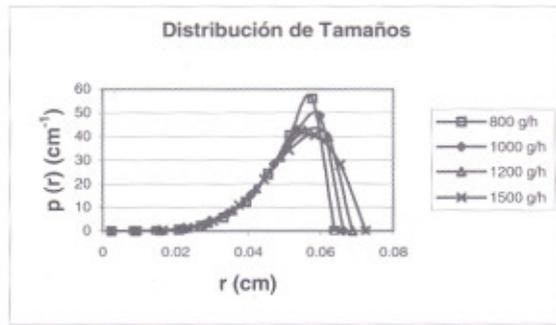


Figura 10. Distribución de tamaños de partícula en función del flujo de catalizador alimentado al reactor.

El comportamiento observado con esta variable difiere en forma apreciable del que se presenta cuando se varía el tamaño del catalizador. Se debe observar que, por ejemplo, el tamaño del polímero obtenido es prácticamente el mismo para los cuatro ensayos; la productividad (masa de polímero por unidad de masa de catalizador) presenta una ligera variación, que tiende a estabilizarse a altos flujos de catalizador; sin embargo, esta variable es importante ya que controla la cantidad de polímero que se puede obtener del reactor y, por ende, afecta el tiempo medio de residencia, la conversión y la temperatura de la fase emulsiva. En cuanto a la distribución de tamaños, está nuevamente gobernada por los procesos difusivos y cinéticos que se presentan durante el crecimiento de la partícula polimérica; sin embargo, en este caso la variación no es tan marcada como cuando se cambia el tamaño del catalizador alimentado, pero de todas formas se ve que la tendencia es a obtener una distribución más amplia a medida que aumenta el flujo de catalizador.

Tabla 4. Resultados para la variación en la velocidad superficial del gas

F_0 (g/h)	$X C_3$ (%)	$X C_2$ (%)	T_0 (C)	(μm)	F_1 (kg/s)	P (kg/g)
25	1,09	1,37	88	1.080	1,64	8,22
40	0,79	1,02	81	1.030	1,41	7,04
60	0,64	0,83	77	998	1,28	6,38
80	0,55	0,72	75	982	1,22	6,09
120	0,46	0,60	74	960	1,14	5,71

Influencia de la velocidad superficial del gas

Para el estudio de esta variable se realizaron cinco corridas, probando las siguientes velocidades para el gas alimentado: 25, 40, 60, 80 y 120 cm/s.

Nuevamente, el modelo utilizado fue el de mezcla perfecta; las condiciones generales para la realización de la simulación son las mismas de la tabla 1. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4, junto con la figura 11, donde se muestran las distribuciones de tamaño para estas simulaciones.

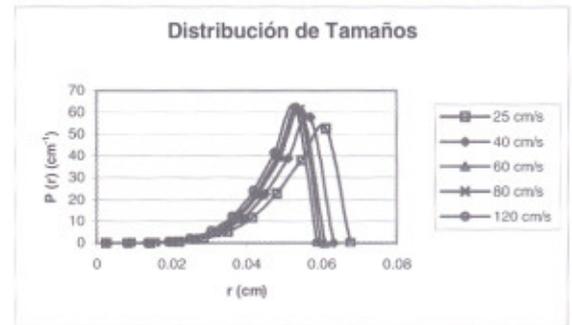


Figura 11. Distribución de tamaños de partícula en función de la velocidad superficial del gas alimentado al reactor.

De acuerdo con los resultados arrojados por las simulaciones, se observa cómo una alta velocidad superficial del gas disminuye todas las variables de respuesta analizadas; lo anterior puede explicarse desde el punto de vista del comportamiento hidrodinámico de un lecho fluidizado, en el que, al incrementar la velocidad superficial del gas, aumentan en igual forma las velocidades de las fases burbuja y emulsión, lo cual lleva a su vez a una disminución en los coeficientes de transferencia de masa y calor entre estas dos fases, conduciendo al resultado que se está presentando. El hecho de que la temperatura de la fase emulsiva vaya disminuyendo hasta aproximarse a la temperatura del gas de alimentación también se explica desde este mismo punto de vista, teniendo en cuenta que el coeficiente de transferencia de calor hacia las paredes del reactor crece con el incremento en la velocidad superficial del gas, debido a que el tamaño de las burbujas, y por tanto el grado de mezcla dentro del reactor, es mayor.

Comparación entre los dos modelos

Los resultados de todas las pruebas presentadas hasta el momento se obtuvieron con el modelo de mezcla perfecta para el gas en la fase emulsión; dicho modelo, como ya se ha establecido, implica concentración y temperatura uniforme en dicha fase; sin embargo, dado que se modeló también el reactor considerando flujo pistón en la fase emulsión, se efectuó una comparación entre las predicciones hechas por los dos modelos. Los parámetros para la realización de las simulaciones fueron los mismos de la tabla 1; por otro lado, en la tabla 5 se presenta un comparativo de los resultados obtenidos, y en la figura 12 se muestran las distribuciones de tamaño que se obtienen con cada uno de los modelos.

Tabla 5. Resultados de los ensayos confrontando los dos modelos

	CSTR	PFR
X C ₃ (%)	1,47	5,40
X C ₂ (%)	1,76	6,94
T _e (C)	97	118
d _p (μm)	1.100	1.218
F _i (kg/s)	2,65	3,69
τ (h)	1,01	0,80
P (kg/g)	9,54	13,3

De acuerdo con los resultados obtenidos se ve cómo, salvo el tamaño de partícula, todas las demás variables presentan un incremento cuando se utiliza el modelo de flujo pistón, lo cual está de acuerdo con los conceptos básicos del diseño de reactores. Se sabe que el comportamiento real del gas en la emulsión para un reactor de lecho fluidizado no es ni de mezcla perfecta ni de flujo pistón. Aunque en general se acepta más el primer modelo, se considera en este caso, no obstante, que la situación del reactor real debe ser un intermedio entre los dos resultados presentados.

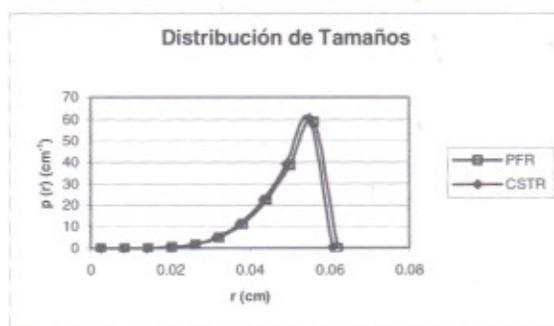


Figura 12. Distribución de tamaños de partícula obtenidos con los modelos implementados.

LISTADO DE SÍMBOLOS

- AR_x Concentración del cocatalizador.
- C_i Concentración del monómero *i* dentro de la partícula de polímero en crecimiento (mol/l).
- C_{i,0} Concentración del monómero *i* a la entrada del reactor (mol/l).
- C_{i,b} Concentración del monómero *i* en la fase burbuja (mol/l).
- C_{i,e} Concentración del monómero *i* en la fase emulsión (mol/l).
- c_{ps} Capacidad calorífica del polímero (cal/g.K).
- c_{pg} Capacidad calorífica media de los monómeros en la fase emulsión (cal/g.K).
- d_p Diámetro de la partícula polimérica.
- D_{ei} Difusividad efectiva del monómero *i* en el interior de la partícula de polímero en crecimiento (cm²/s).
- G(r,r) Función definida por la ecuación 24.
- F₀ Flujo de catalizador entrando al reactor (g/h).
- F₁ Flujo de polímero saliendo del reactor (g/h).
- h Coeficiente de transferencia de calor fluido - partícula (cal/cm².s.K).
- H Altura del reactor (cm).
- H_{be} Coeficiente de transferencia de calor desde la fase burbuja hasta la emulsión (cal/cm³hK).
- k_d(j) Constante de velocidad de desactivación (s⁻¹).
- k_e Conductividad térmica del polímero (cal/cm.s.K).
- k_f(j) Constante específica de velocidad para la reacción de activación (l/mol.s).
- k_{fs}(j) Constante específica de velocidad para la reacción de transferencia espontánea de actividad (l/mol.s).

k_i	Coefficiente de transferencia de masa entre la fase emulsión y la partícula (cm/s).
$k_i(j)$	Constante específica de velocidad para la reacción de iniciación con el monómero i (l/mol.s).
$k_{p_k}(j)$	Constante específica de velocidad para la reacción de adición del monómero k a una cadena con monómero terminal i , sobre un sitio tipo j (l/mol.s).
$kt(1,2)$	Constante de velocidad de transformación de sitios tipo 1 en sitios tipo 2 (s^{-1}).
M_1	Propileno monómero.
M_2	Etileno monómero.
(Mad) $_i$	Monómero i total adicionado a la partícula polimérica desde el tiempo $t=0$ hasta el tiempo t (mol).
MW_1	Peso molecular del monómero 1 (propileno).
MW_2	Peso molecular del monómero 2 (etileno).
$N^*(j)$	Sitio potencialmente activo tipo j .
$N(0,j)$	Sitio activo del tipo j que no tiene ningún monómero adicionado.
$N_d(j)$	Sitio inactivo del tipo j .
$N_i(l,j)$	Cadena polimérica de longitud l , con monómero terminal i .
$N_i(r,j)$	Cadena polimérica de longitud r , con monómero terminal i , unida a un centro activo del tipo j .
$P_i(R)$	Función de distribución de tamaños en la corriente de salida del reactor.
$Q(r,j)$	Cadena polimérica inactiva de longitud r desarrollada sobre un sitio tipo j .
r	Coordenada radial y posición radial.
R	Radio externo de la partícula de polímero (variable con el tiempo) (cm).
R_{pi}	Velocidad total de polimerización del monómero i (mol/l.s).
t	Tiempo.
T_0	Temperatura de entrada de los monómeros al reactor (K).
T_e	Temperatura del gas en la fase emulsión (K).
T_{ref}	Temperatura de referencia (K).
T_w	Temperatura de pared del reactor (K).
U_0	Velocidad superficial del gas (cm/s).
U_b	Velocidad de ascenso de las burbujas (cm/s).
V	Volumen de la partícula polimérica (cm^3).
W	Peso del lecho (g).
$Y(0,j)$	Primer momento de la distribución de longitudes de cadena del tipo j .
z	Distancia axial.

Alfabeto griego

δ	Fracción de burbujas dentro del lecho.
ϵ_{mf}	Fracción de vacío (porosidad) en condiciones de fluidización mínima.
ρ_p	Densidad de la partícula polimérica (g/cm^3).
$R(r)$	Función de crecimiento de las partículas (dr/dt).
τ	Tiempo medio de residencia (h).
μ	Viscosidad promedio de la mezcla de monómeros en la fase emulsión (P).
ΔH_i	Calor de reacción por la adición del monómero i (cal/mol).

Subíndices

i	Monómero.
n	Envoltura, capa.

Superíndices

k	Iteración
-----	-----------

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Choi, K. Y., Ray, W. H., The dynamic behaviour of fluidized bed reactors for solid catalysed gas - Phase olefin polymerization, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 40, No. 12, 1985, pp. 2261 - 2279.
- Choi, K. Y., Tang, S., Sirohi, A. Estimation of kinetic parameters in transition - metal - catalyzed gas - phase olefin copolymerization processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, 1997, pp. 1095 - 1102.
- De Carvalho, A.B., Gloor, P.E. and Hamielec, A.E., A kinetic mathematical model for heterogeneous Ziegler - Natta copolymerization, *Polymer*, vol. 30, 1989, pp. 280 - 296.
- Galvan, R. and Tirrell, M., Molecular weight distribution predictions for heterogeneous Ziegler - Natta polymerization using a two - site model, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 41, No. 9, 1986, pp. 2385 - 2393.
- McAuley, K. B., MacGregor, J. F. and Hamielec, A. E., A kinetic model for industrial gas - phase ethylene copolymerization, *AIChE Journal*, vol. 36, No. 6, 1990, pp. 837 - 850.
- Xie, T., McAuley, K. B., Hsu, C. C. and Bacon, D. W., Modeling molecular weight development of gas - phase α - olefin copolymerization, *AIChE Journal*, vol. 41, No. 5, 1995, pp. 1251 - 1265.
- Zacca, J.J. Debling, J.A. and Ray, W.H., Reactor residence time distribution effects on the multistage polymerization of olefins I. Basic principles and illustrative examples, polypropylene, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 51, No. 21, 1996, pp. 4859 - 4886.
- Kumar, A., Gupta, S.K., *Fundamentals of Polymer Science and Engineering*, Nueva Delhi, McGraw Hill, 1978.

9. Zacca, J.I., Debling, J.A. and Ray, W.H., Reactor residence - time distribution effects on the multistage polymerization of olefins II. Polymer properties: bimodal polypropylene and linear low density polyethylene, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 52, No. 12, 1997, pp. 1941 - 1967.
10. Zacca, J.I., Debling, J.A. and Ray, W.H., Reactor residence - time distribution effects on the multistage polymerization of olefins III. Multi-layered products: impact polypropylene, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 52, No. 12, 1997, pp. 1969 - 2001.
11. Espinosa, A., Modelamiento de un reactor de lecho fluidizado para la obtención de polietileno lineal de baja densidad. Tesis de grado Magister Scientiae Ing. Química, Bogotá, Universidad Nacional de Colombia, 1992.
12. Sun, J., Eberstein, Ch., Reichert, K.H., *Particle Growth Modeling of Gas Phase Polymerization of Butadiene*, John Wiley & Sons, Inc. 1997.
13. Spiegel, M., *Probabilidad y estadística*, McGraw Hill, serie Schaum, 1976.
14. Bukur, D.B., Wittmann, Ch.V. and Amundson, N.R., Analysis for a model of nonisothermal continuous fluidized bed catalytic reactor, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 29, 1974, pp. 1173 - 1192.
15. McAuley, K.B., Talbot, J.P. and Harris, T.J., A comparison of two - phase and well - mixed models for fluidized - bed polyethylene reactors, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 49, No. 13, 1994, pp. 2035 - 2045.
16. Kunii, D., Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, John Wiley & Sons, Inc, 1969.
17. Khang, D.Y. and Lee, H.H., Particle size distribution in fluidized beds for catalytic polymerization, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 52, No. 3, 1997, pp. 421 - 431.
18. Verloop, J., De Nie, L.H. and Heertjes, P.M., The residence time of solids in gas - fluidized beds, *Powder Technology*, vol. 2, Elsevier Sequoia S. A., 1968, pp. 32 - 42.