

**Título de la Tesis: “Proceso industrial de polimerización de etileno en fase gas.
Análisis de alternativas de operación y diseño”**

Magister en Procesos Petroquímicos

Autor: Solsona, Marisa Solange

Directores: Dra. Adriana Brandolin - Dr. Mariano Asteasuain

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

**Título de la Tesis: “Proceso industrial de polimerización de etileno en fase gas.
Análisis de alternativas de operación y diseño”**

Magister en Procesos Petroquímicos

Autor: Solsona, Marisa Solange

Directores: Dra. Adriana Brandolin - Dr. Mariano Asteasuain

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.

**Título de la Tesis: “Proceso industrial de polimerización de etileno en fase gas.
Análisis de alternativas de operación y diseño”**

Magister en Procesos Petroquímicos

Autor: Solsona, Marisa Solange

Directores: Dra. Adriana Brandolin - Dr. Mariano Asteasuain

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

**Título de la Tesis: “Proceso industrial de polimerización de etileno en fase gas.
Análisis de alternativas de operación y diseño”**

Magister en Procesos Petroquímicos

Autor: Solsona, Marisa Solange

Directores: Dra. Adriana Brandolin - Dr. Mariano Asteasuain