

Poly E

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**SIMULACION DEL PROCESO DE PRODUCCION DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (PEAD) MEDIANTE
EL PROCESO SLURRY**

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: PROCESOS DE POLIMERIZACION

PRESENTA:

ERIK ARRIAGA BLANCO

SALTILLO, COAHUILA


CENTRO DE INFORMACIÓN

AGOSTO 2007

26 OCT 2007

RECIBIDO

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**SIMULACION DEL PROCESO DE PRODUCCION DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (PEAD) MEDIANTE
EL PROCESO SLURRY**

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: PROCESOS DE POLIMERIZACION

PRESENTA:

ERIK ARRIAGA BLANCO

ASESOR:

M.C. JOSE RAMIRO INFANTE MARTINEZ

SALTILLO, COAHUILA

AGOSTO 2007

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



SIMULACION DEL PROCESO DE PRODUCCION DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (PEAD) MEDIANTE EL PROCESO SLURRY

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: PROCESOS DE POLIMERIZACION

PRESENTA:

ERIK ARRIAGA BLANCO

EVALUADORES:


M. C. LUIS ALBERTO VILLAREAL CARDENAS


M. C. ESTHER TREVIÑO MARTINEZ

SALTILLO, COAHUILA

AGOSTO 2007

INDICE

1.	INTRODUCCION	3
1.1	Desarrollo de la Tecnología del PE en el marco internacional.....	3
1.2	Resinas grado soplado.....	3
1.2.1	Resina bimodal.....	4
1.3	Problemática actual.....	6
1.4	Polietileno.....	6
1.4.1	Clasificación.....	7
1.5	Polietileno de Alta Densidad.....	10
1.5.1	Producción.....	11
1.5.2	Obtención.....	11
1.5.3	Propiedades.....	12
1.5.4	Aplicaciones.....	15
2.	OBJETIVO	16
2.1	Objetivo	16
2.2	general.....	16
	Objetivos Específicos.....	
3.	REVISION BIBLIOGRAFICA	17
3.1	Proceso de Polimerización de HDPE por método Slurry.....	17
3.1.1	Configuración de Reactores en Paralelo.....	18
3.1.2	Configuración de Reactores en Serie.....	19
3.2	Catalizadores Ziegler-Natta.....	20
3.2.1	Historia.....	20
3.2.2	Características de los Catalizadores Ziegler-Natta.....	21
3.2.3	Catalizadores de Coordinación.....	22
3.2.4	Avances Científicos-Tecnológicos.....	25
4.	ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO	28
4.1	Modelación.....	28
4.1.1	Aplicaciones Industriales.....	30
4.2	Situación e Importancia de La Simulación en Ingeniería Química.....	31
5.	AREAS DE OPORTUNIDAD	33
5.1	Alcances de La simulación de Procesos.....	33
5.2	Polymer Plus y Aspen Dynamics.....	36
5.3	Problemas sin Resolver y Oportunidades Futuras.....	36
5.3.1	Termodinámica de Polímeros.....	36
5.3.2	Propiedades de Transporte.....	37
5.3.3	Relación Estructura-Propiedades.....	37
5.3.4	Transferencia de Masa.....	37
5.3.5	Modelos para equipos de Polímeros.....	38
5.3.6	Modelos de Procesos de Polímeros.....	38
5.3.7	Química Computacional.....	38
5.3.8	Dinámica de Fluidos Computacional.....	39

6.	RESULTADOS DE SIMULACIONES	40
7.	APENDICE	53
8.	REFERENCIAS	59

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Desarrollo de la Tecnología del Polietileno (PE) en el Marco Internacional

Las nuevas tecnologías basadas en catalizadores de tipo metalloceno y catalizadores de *un sitio* (presentan un solo sitio activo, lo que permite obtener una distribución de pesos moleculares estrecha) están siendo promotoras de una revolución en la industria de las poliolefinas. Por ejemplo: *Insite*, el catalizador de *un sitio* desarrollado y producido por Dow Chemical y *Exxpol* de Exxon son ejemplos tipo de esta tecnología que permiten obtener un mejor control durante el proceso de la manufactura y resinas más uniformes.

Otras compañías se encuentran desarrollando su propia tecnología basada en catalizadores de un sitio con objeto de evitar las patentes de procesos basados en metallocenos. La empresa Equistar ha investigado el uso de un amplio intervalo de familias de catalizadores de *un sitio* con miras a obtener poliolefinas con propiedades únicas. Nova por su parte ha anunciado que a encontrado nuevos catalizadores para polietileno (PE). Con estos nuevos desarrollos estas compañías están en posibilidad de producir resinas con mejor desempeño (resistencia, dureza, claridad, brillo, y fácil procesado). Estas nuevas resinas están compitiendo con gran ventaja en los mercados. Como se puede apreciar, en los primeros tres años después de la introducción comercial de Exceed en 1995, por Exxon, se vendieron 225,000 toneladas de PE (principalmente PLBD). Las aplicaciones mas importantes de esta resina son: empaçado, películas retractables (stretch films) y bolsas, debido a su alta resistencia con respecto al PE normal. El Polietileno de alta densidad (PEAD) basado en metallocenos ha encontrado también aplicación en productos basados en moldeo por inyección y soplado.

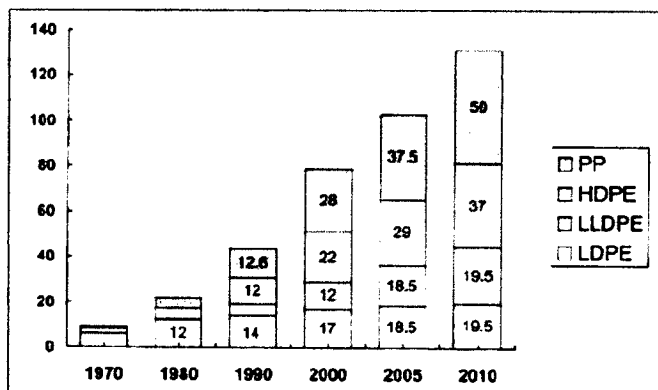


Figura 1. Consumo promedio de poliolefinas en EUA.

Categoría	Miles de toneladas	% de consumo total
PEAD	167	22
PEBD	322	68

Tabla 1. Oferta de PEMEX petroquímica 2006.

1.2. Resinas Grado Soplado

Los productos para soplado son los que generan las ganancias más fuertes debido a la popularidad del PEAD en la fabricación de botellas para jugos, leche y agua. Otra aplicación que se está desarrollando de manera importante para el PEAD es en la fabricación de tanques de gasolina para automotores. Las propiedades barrera de los nuevos grados del PEAD están desplazando del mercado a los tanques de acero debido a su bajo peso y facilidad de diseño. Las propiedades base que permiten al PEAD entrar a la industria de artículos producidos por soplado son la resistencia estructural y la resistencia al esfuerzo (stress cracking). Además, su bajo índice de fluidez (MI) da la resistencia necesaria al fundido durante el procesado, por otro lado, su amplia distribución de peso molecular permite procesar a alta velocidad y reduce la tendencia a la fractura. Se pronostica que la demanda del PE para soplado aumente en 5.7%/año debido al cambio de actitud de los consumidores respecto a los hábitos alimenticios, es decir, el consumo de bebidas en envases de capacidad media va a aumentar (8.5 millones de toneladas en 2003 en Norteamérica).

1.2.1. Resina Bimodal 60003

Características

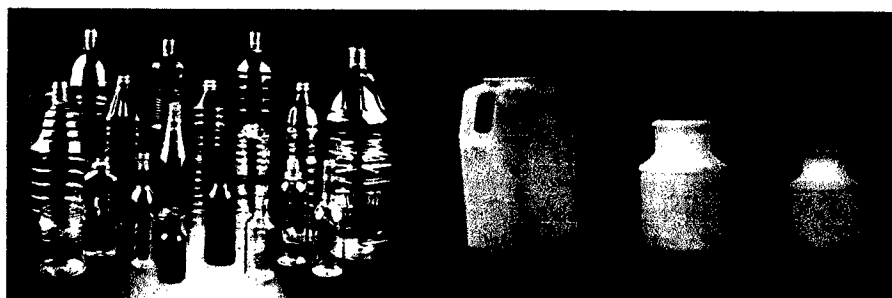
Copolímero grado soplado bimodal, producido por PEMEX, con una distribución de peso molecular ancha. Ofrece excelente rigidez, procesabilidad y resistencia al impacto; así como buena resistencia al agrietamiento por esfuerzo ambiental. Contiene aditivo antioxidante y lubricante.

Aplicaciones

- Botellas para conservar productos químicos y de limpieza.
- Tubería para drenaje y ductos no presurizados.

Parámetro	Unidad	Método de Prueba	Valor Típico **
Índice de fluidez	g/10 min.	ASTM D - 1238	0.35
Densidad	g/cm ³	ASTM D - 1505	0.956
Propiedades de la Placa *			
Resistencia a la Tensión (cedencia)	MPa	ASTM D - 638	34.3
Resistencia a la Tensión (ruptura)	MPa	ASTM D - 638	15
Elongación a la ruptura	%	ASTM D - 638	> 500
Impacto Izod	J/m	ASTM D - 256	125
Módulo de Flexión	MPa	ASTM D - 790	50.4
Módulo de Young	MPa	ASTM D - 790	27.9
Resistencia Ambiental (ESCR) F ₅₀ condición C	h	ASTM D - 1693	> 200
Dureza Shore	Tipo D	ASTM D - 1706	62
Temperatura de Reblandecimiento Vicat	°C	ASTM D - 1525	125
Temperatura de Fusión	°C	ASTM E - 794	130

Tabla 2. Propiedades de la resina bimodal 60003.



1.3. Problemática Actual

El problema identificado es el siguiente: Existen variaciones importantes en la producción de la resina bimodal 60003, estas variaciones se ven reflejadas en la procesabilidad de las resinas. En particular, existen evidencias de que estas resinas no se procesan con facilidad y dan botellas cuyas paredes presentan el fenómeno de encogimiento (shrink-back). En las resinas para soplado los efectos del peso molecular son muy complejos. La elección de un peso molecular debe ponderarse para una aplicación específica. Para ello se requiere tener conocimiento sobre el efecto de la distribución del peso molecular y el efecto de las dos o más poblaciones de cadenas que constituyen el polímero. Ambos, el peso molecular y su distribución tienen efectos específicos en la procesabilidad de las resinas para soplado. Bajo estas consideraciones, CIQA ha sugerido que se requiere hacer un estudio con miras a conocer la variabilidad de los factores que determinan el peso molecular, en particular, las impurezas, el agente de transferencia, la calidad del catalizador y el desarrollo de la polimerización durante las diferentes etapas de producción.

1.4. Polietileno

Es el plástico más popular del mundo, siendo probablemente el polímero que más se ve en la vida diaria. Los polietilenos son materiales nobles, reciclables y no contaminantes, su combustión no origina gases perjudiciales para la atmósfera. Los productos fabricados con estos materiales, manipulados adecuadamente, son aptos para uso alimentario.

Su fácil procesabilidad, bajo costo, excelente balance de propiedades físicas, y baja densidad, son la razón para que se utilice en numerosas aplicaciones, hasta el punto que, nos sería imposible prescindir en nuestra vida diaria de todos los productos fabricados con estos materiales.

Su impermeabilidad al agua, transparencia y principalmente su gran resistencia en comparación con el poco volumen que ocupan, hacen que los productos fabricados con estos materiales sean buenos aliados del medio ambiente.

Se denomina polietileno a cada uno de los polímeros del etileno. Existen, básicamente, dos tipos de polietileno, el de Baja Densidad (PEBD) y el de Alta Densidad (PEAD) denominado también de Baja Presión (PEBP), aunque para cada uno de ellos existe una amplia gama de grados. También se pueden distinguir el polietileno lineal de baja densidad (PELBD), el polietileno de alta densidad y alto peso molecular (PEAD-APM) y el polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM). Los procedimientos de obtención son distintos y sus propiedades físicas y químicas también difieren de forma notable, como consecuencia de una diferente estructura molecular.

1.4.1. Clasificación

En la clasificación de los Polietilenos intervienen varios criterios:

- Densidad
- Contenido de monómeros
- Peso molecular
- Distribución de peso molecular
- Índice de fluidez

La clasificación más empleada es la referida a la densidad, pues este parámetro es indicativo de las cualidades entre los polietilenos. En general, a mayores densidades, mayores propiedades mecánicas.

En este aspecto, los Polietilenos están clasificados en:

- polímeros de etileno de baja densidad
 - Polietileno de baja densidad (PEBD)
 - Polietileno lineal de baja densidad (PLBD)
 - Polietileno de muy baja densidad
 - Etilen-vinil-acetato (EVA)
- Polímeros de etileno de alta densidad
 - Polietileno de alta densidad (PEAD)

- Polietileno de alta densidad y alto peso molecular (PEAD-PM)
- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM)

El contenido de monómeros determina en gran medida la estructura del polímero de etileno; en particular el grado de ramificación, aspecto del cual dependen las cualidades del plástico. Los polímeros de etileno por el contenido de monómeros pueden clasificarse:

- Homopolímeros
- Copolímeros

El peso molecular es una medida de la longitud de la molécula. Las cualidades mecánicas tienden a mejorar conforme aumenta este parámetro, así como su resistencia a fluir en la maquinaria de transformación. Por ejemplo, el PEAD-PM tiene un peso entre 200 mil y 500 mil gramos por gramo-mol, mientras que el Polietileno de ultra alto peso molecular tiene un peso entre 1.5 millones a 6 millones de las mismas unidades.

Una muestra de cualquier polímero no presenta todas las moléculas con la misma longitud, por esto, aunque el peso molecular promedio es un buen parámetro de comparación, una caracterización más completa del material requiere la descripción del tamaño de todas las moléculas.

La estadística proporciona una herramienta descriptiva muy útil para este fin. Esta es la distribución de peso molecular, la cual indica el número de moléculas de ciertos tamaños, describiendo una curva de distribución generalmente normal, es decir, “la campana de Gauss”. Este parámetro está vinculado con la procesabilidad y las propiedades del producto final.

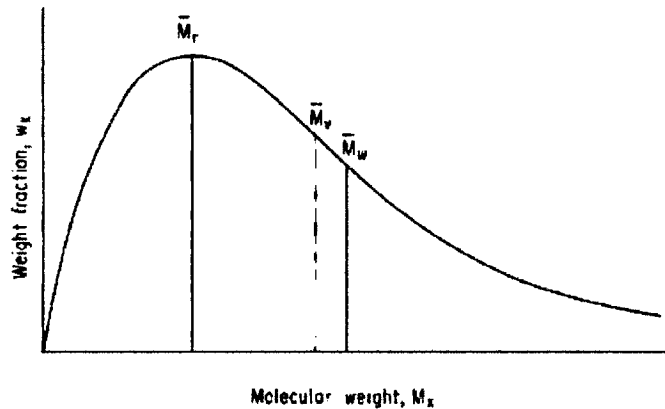


Figura 2. Distribución de peso molecular (DPM) en una muestra típica de polímero.

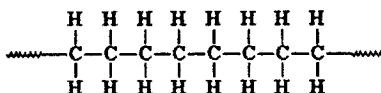
Por ejemplo, en el moldeo por inyección se prefiere el uso de un PEAD con distribución de peso molecular angosto, que proporciona una pieza con tensiones internas mínimas y libres de distorsión, que no compromete la resistencia a las fisuras bajo carga.

Paralelamente, una distribución amplia es muy útil en la transformación de plásticos con alto peso molecular para moldeo por extrusión-soplado y extrusión de tubería o película: las fracciones de bajo y medio peso molecular facilitan la transformación, mientras que aquellas de alto peso molecular mejoran las propiedades.

El índice de fluidez es un parámetro indicativo de la capacidad de flujo del plástico en estado fundido. La obtención de esta información se efectúa en condiciones normalizadas de laboratorio; de esta manera es posible realizar comparaciones en condiciones semejantes. Las personas realizan comúnmente inferencias del peso molecular a partir de este índice, pero la realidad es que la capacidad de flujo de los Polietilenos no depende solamente del peso molecular y, el grado de ramificaciones, sino que, entre otros factores, también afecta la capacidad de flujo del polímero.

La modificación de los Polietilenos es por mezclas, cargas, refuerzos y agentes entrecruzantes. Estos últimos cambian el comportamiento del polímero, mejorando su desempeño a la temperatura y resistencia de desgaste, entre otras muchas cosas.

El homopolímero de PEAD tiene una estructura lineal con pocas ramificaciones que además, son muy cortas. El tipo de copolímero presenta pequeñas ramificaciones metil, etil, butil, etc., dependiendo del comonomero empleado (propileno, buteno, hexeno, etc.). La cantidad de estas ramificaciones también depende del comonomero incorporado. De hecho, la adición del comonomero es para controlar el grado de ramificaciones que presentará el polímero y, por tanto, las cualidades del mismo. Los homopolímeros desarrollan mayor grado de cristalización que los Copolímeros, aunque éstos a su vez, más que el PEBD.



La densidad no depende solamente del grado de ramificación, también influye en cierta medida el peso molecular y el tiempo de relajamiento (vinculado con la distribución del peso molecular).

El punto de fusión de los Polietilenos depende del espesor de las cristalitas o bien, de las esferulitas; por otro lado, las ramificaciones inhiben la cristalización, por lo que, es de esperarse que el homopolímero tenga un punto de fusión más alto que el copolímero, pero éste a su vez mayor que el PEBD.

1.5. Polietileno de Alta Densidad (PEAD)

Los polímeros de etileno de alta densidad son materiales pertenecientes a la familia de las poliolefinas; éstas provienen de hidrocarburos simples que básicamente son átomos de carbono e hidrógeno con dobles enlaces en los primeros.

La importancia de estos materiales se debe a su alto consumo, pero también gracias a su gran diversidad de aplicación, pues prácticamente todos los sectores de la industria tienen artículos fabricados en estos materiales.

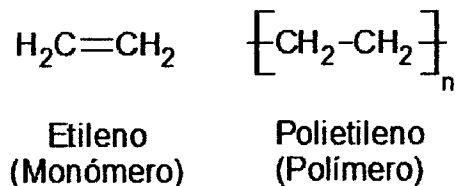
En 1953 K. Ziegler, desarrolló en Alemania un procedimiento de polimerización de etileno a presiones cercanas a la atmosférica, recurriendo a catalizadores de Alquil-Aluminio y otros

similares. En 1954 se desarrolla el proceso Phillips, con el uso de catalizadores de óxidos metálicos. Estos procesos proporcionan polímeros a bajas presiones y temperaturas, y en consecuencia se tienen algunas modificaciones en la estructura; esto se refleja en el aumento de la densidad, son más duros y tienen mayores temperaturas de ablandamiento.

1.5.1. Producción

Materias Primas

El etileno es un gas compuesto por 2 átomos de carbono unidos por un doble enlace y en cada carbono se presentan 2 átomos de hidrógeno. Es incoloro y presenta un olor y sabor dulce; ligeramente soluble en agua, alcohol y etil-éter.



La obtención del etileno es a partir del petróleo crudo o del gas que lo acompaña en los yacimientos, mediante el craqueo de la fracción de la gasolina en la destilación primaria o, el craqueo de etano y propano con altas temperaturas. El producto gaseoso de estas reacciones incluye una serie de alcanos y olefinas menores. La separación de la mezcla es por destilación fraccionada a baja temperatura y absorción selectiva.

1.5.2. Obtención

Para la producción de PEAD se utilizan sistemas de polimerización de baja presión. En los procesos de baja presión, se cambian las presiones altas que se requieren para el PELBD por catalizadores Ziegler-Natta, que son compuestos organometálicos de aluminio y titanio. La reacción se lleva a cabo en condiciones de 1 a 100 kg/cm² de presión y temperaturas de 25 a 85 °C. La polimerización del Polietileno de Alta Densidad puede ser en:

- Suspensión
- Fase gaseosa

a) Suspensión

La polimerización se efectúa por la mezcla de etileno e hidrocarburos disolventes en un catalizador, para después separar al polímero del hidrocarburo disolvente. Las condiciones de la reacción son de 80 a 170 °C de temperatura y de 5 a 15 kg/cm² de presión. El polietileno obtenido se caracteriza por una estructura lineal y alta densidad. Este proceso fue patentado por la compañía Phillips Co.

b) Fase Gaseosa (proceso Unipol)

La polimerización en fase gaseosa comienza con la alimentación directa del etileno, que debe ser de alta pureza (aproximadamente del 99.8%), y el catalizador en polvo (cromo modificado con sílice). Ambos se alimentan continuamente y el PE es desalojado intermitentemente del reactor, a través de una cámara con sello para gases.

La polimerización ocurre a presiones entre 1 a 100 kg/cm² y de 25 a 100 °C de temperatura, y se obtiene un Polietileno de buenas propiedades debido a la pureza del etileno, además de ser económico por no requerir procesos de recuperación de solvente y catalizador.

1.5.3. Propiedades

a) Físicas

El PEAD es un material opaco y de aspecto ceroso. Tiene una densidad en el intervalo de 0.941-0.965 g/cm³ y presenta un alto grado de cristalinidad. La transmitancia de este plástico es de 0 a 40 %, dependiendo básicamente del espesor de la muestra.

Este plástico, comparado con otros materiales como el polietilentereftalato (PET), tiene una alta permeabilidad al agua. Debido a su naturaleza no-polar, absorbe muy poca humedad y tiene alta cualidad de barrera al vapor de agua. Sin embargo, tiene elevada permeabilidad a ciertas sustancias en las que es soluble a elevadas temperaturas, como son los solventes alifáticos, aromáticos y clorados.

b) Mecánicas

La rigidez, dureza y resistencia a la tensión de los Polietilenos se incrementa con la densidad, por lo que, el PEAD presenta mejores propiedades mecánicas que el PEBD y el PELBD. La mayor presencia de cristales en el PEAD eleva la resistencia a la tensión, manifestando menor elongación ante la misma magnitud de fuerza aplicada que un espécimen de menor densidad.

Este material es muy tenaz, demostrando alta resistencia a los impactos aún a bajas temperaturas, pues son capaces de absorber parte de la energía proveniente de los impactos mediante deformaciones. Las pruebas aplicadas para medir este parámetro, efectuadas en probetas con muesca, pueden ser Izod o Charpy.

c) Eléctricas

El PEAD es un excelente aislante eléctrico, por esta razón muchos productos de la industria eléctrico-electrónica están fabricados con este material.

Tiene tendencia a conservar cargas eléctricas estáticas, induciendo la aparición de “micro” arcos eléctricos o la atracción de polvo.

Para evitar estos efectos, es posible agregar algunos compuestos como amidas, etoxi-amidas, ésteres, glicerol, etc., los cuales migran a la superficie del producto y captan humedad del medio ambiente, formando una delgada capa conductora, que disipa las cargas estáticas. Algunos compuestos contienen aproximadamente 10% de negro de humo conductivo para disipar la carga estática.

d) Térmicas

El calor necesario para llegar al punto de fusión está relacionado con la cristalinidad. El PEAD muestra un punto de fusión entre 130 y 136 °C, mayor al PELBD. La temperatura de transición es de -25 °C.

El calor específico del PE es de los mayores entre los termoplásticos y es altamente dependiente de la temperatura, conforme ésta se aproxima a la fusión de los cristales, el calor

específico aumenta notoriamente, mostrando un máximo. Este fenómeno aumenta conforme aumenta la densidad, además de que la temperatura de fusión también es mayor.

La temperatura máxima de servicio depende de la duración y de la magnitud del esfuerzo mecánico presente durante el calentamiento. En pruebas sin carga mecánica en periodos cortos, la temperatura máxima es de 90 a 120 °C; en periodos mayores este valor desciende ligeramente al intervalo señalado entre 70 y 80 °C. La prueba de temperatura de deflexión bajo carga, de acuerdo al método Vicat B, es de 60 a 65 °C y según los ensayos ISO/R75 método A y método B, es de 50 y 75 °C, respectivamente.

El encogimiento de los productos moldeados con PEAD sucede principalmente en la fase de cristalización del polímero. Este fenómeno depende de las variables de transformación, pero también de las características moleculares del plástico: peso molecular y su distribución, principalmente. El encogimiento de este material es de 1.5-4%.

e) Químicas

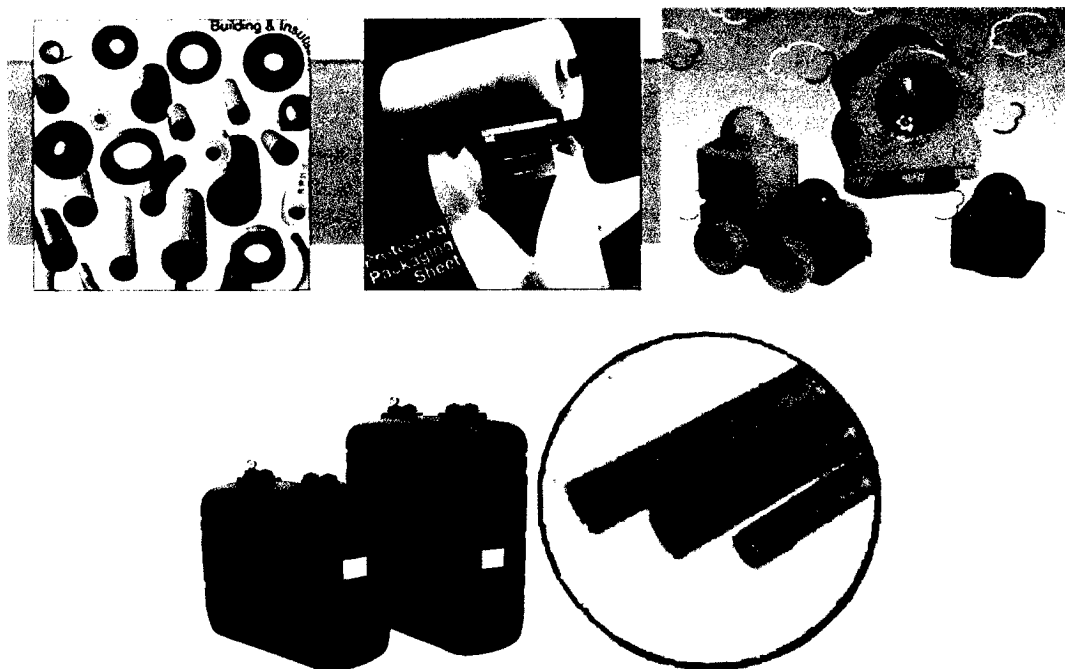
La estructura no-polar del PEAD permite que mantenga una alta resistencia al ataque de agentes químicos. En general, esta resistencia mejora con el aumento de la densidad y el peso molecular. La forma de medir este comportamiento es considerando ciertos cambios en las muestras al contacto con las sustancias en prueba, como son hinchamiento y pérdida de peso o de elongación a la ruptura.

Este plástico soporta muy bien a ácidos fuertes y bases fuertes. Los halógenos y las sustancias altamente oxidantes atacan a este plástico, por ejemplo ácidos inorgánicos concentrados como ácido nítrico, sulfúrico, perclórico, etc. El cambio en las cualidades de este plástico debido a los compuestos referidos y en general, a cualquier sustancia, depende de varios factores: concentración, tiempo de exposición, peso molecular, tensiones residuales de la transformación o inducidas mecánicamente, principalmente.

1.5.4. Aplicaciones

El PEAD cuenta con un número variado de aplicaciones: en el sector de envase y empaque se utiliza en bolsas para mercancía, bolsas para basura, botellas para leche y yogurt, cajas para transporte de botellas, envases para jardinería, detergentes y limpiadores, frascos para productos cosméticos y capilares; recubrimientos de sobres para correo, sacos para comestibles. En la industria eléctrica se usa como aislante de cable y alambre, para conexiones y cuerpos de bobina.

En el sector automotriz se usa en contenedores para aceite y gasolina, conexiones y tanques para agua, además de tubos y mangueras. Otros usos son: artículos de cordelería, bandejas, botes para basura, cubetas, platos, redes para pesca, regaderas para aceites minerales y agua, tejidos técnicos y tapicerías, tinas de baño para bebé y juguetes.



Aplicaciones del polietileno.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo General

Evaluar el efecto de las variables más representativas en el proceso de polimerización de PEAD por método slurry (lechada) en reactores de tipo tanque agitado (CSTR por sus siglas en inglés) en el marco del simulador de procesos Aspen Plus.

2.2. Objetivos Específicos

Uso del modelo de reactores en configuración en serie en el marco del simulador de procesos Aspen Plus que permitan estimar la distribución de peso molecular del polímero resultante.

3. REVISION BIBLIOGRAFICA

3.1 Proceso de polimerización de polietileno de alta densidad (PEAD) por método slurry

El proceso slurry o lechada de polimerización de PEAD es el método más antiguo y robusto de producción de PE. Este proceso usa reactores CSTR o reactores Loop. Los monómeros, agentes de transferencia, solvente y catalizadores entran en los reactores para la polimerización. La vaporización del solvente remueve una gran porción del calor generado por la reacción. El slurry se separa removiendo el monómero que no reaccionó, el solvente y oligómeros, del polímero. El solvente es separado de los oligómeros y recirculado a los reactores y los oligómeros procesados y empacados. Mientras que el polímero es mezclado, peletizado y empacado.

La temperatura del reactor permanece por debajo del punto de fusión del polímero. El polímero cristaliza formando un slurry de partículas sólidas en el solvente. La introducción de comonómeros tales como 1-buteno o 1-hexeno permite el ajuste de las propiedades del polímero, debido a las ramificaciones cortas provenientes de los grupos alquilo del comonómero. Incrementando el contenido de comonómero disminuye la cristalinidad del polímero e incrementa la velocidad de polimerización del etileno. Un incremento en el contenido de comonómero también disminuye la densidad del polímero y el punto de fusión.

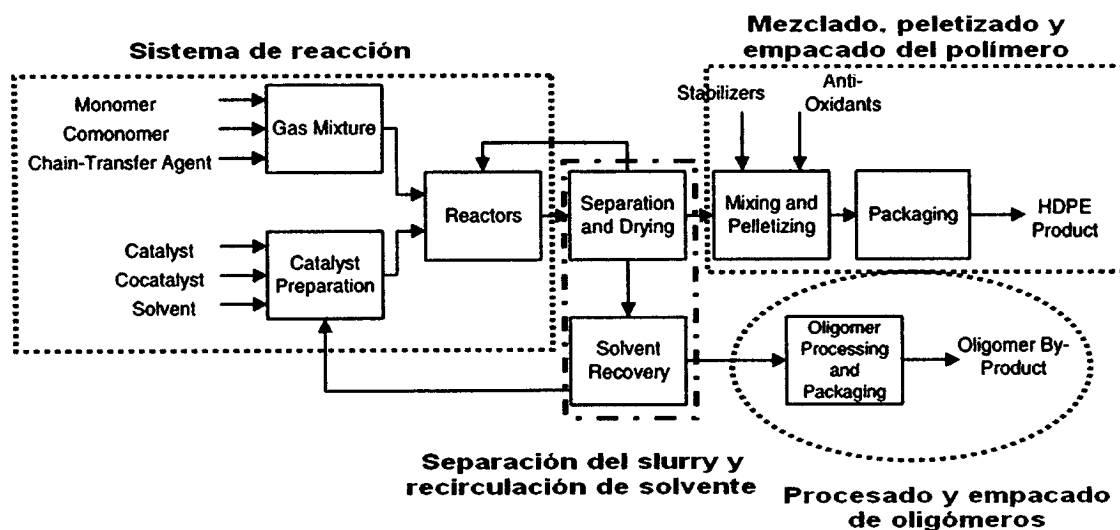


Figura 3. Diagrama general del proceso de polimerización de PEAD por método Slurry.

Las ventajas del proceso Slurry son: condiciones ligeras de operación, alta conversión de monómero, facilidad de remoción de calor y procesado. Sus desventajas son: largos tiempos de residencia (1-2.5 hr. por reactor) y velocidades limitadas de producción de polímero con relativamente bajas densidades (menores que 0.940 g/cm^3), debido al hinchamiento de la resina.

Los sistemas de catalizadores de Ziegler-Natta involucran un catalizador primario y un co-catalizador. El catalizador primario es una sal de un metal de transición, con un metal de los grupos IV al VIII de la tabla periódica. El co-catalizador es una base haluro-metálica o alquil-metálica, con un metal de los grupos I al III. Estos catalizadores producen polímeros con distribuciones de peso molecular amplias debido a las propiedades químicas del catalizador. Existen dos teorías que explican este comportamiento heterogéneo. La primera es la existencia de diferentes sitios activos en el catalizador, cada uno con diferente reactividad, causada por diferencias en la composición química local de los sitios activos. La segunda es la presencia de resistencias de transporte que afectan la velocidad a la cual las especies monoméricas viajan a los sitios activos. Sin embargo, bajo las diferentes condiciones de operación, el efecto de diferentes sitios activos es el factor dominante.

3.1.1. Configuración de Reactores en Paralelo

La configuración de reactores en paralelo consta de dos reactores CSTR. El comonómero para el arreglo en paralelo es propileno. Las corrientes de salida de los dos reactores se combinan y se alimentan a una unidad de flasheo para remover los hidrocarburos ligeros. La corriente de vapor de salida de los reactores contiene hexano, monómeros, y gases ligeros presentes en el sistema. Estas corrientes son enfriadas y flasheadas en corriente de vapor y líquido, las cuales son recirculadas a las corrientes de monómero y solvente, respectivamente. La vaporización de hexano es el medio principal de remoción de calor. El slurry en la corriente de salida de la unidad flash entra a un separador centrífugo que remueve el hexano del polímero. Este licor madre regresa a la entrada del reactor, mientras la corriente de polímero viaja hacia las fases de producción de procesado y empaque.

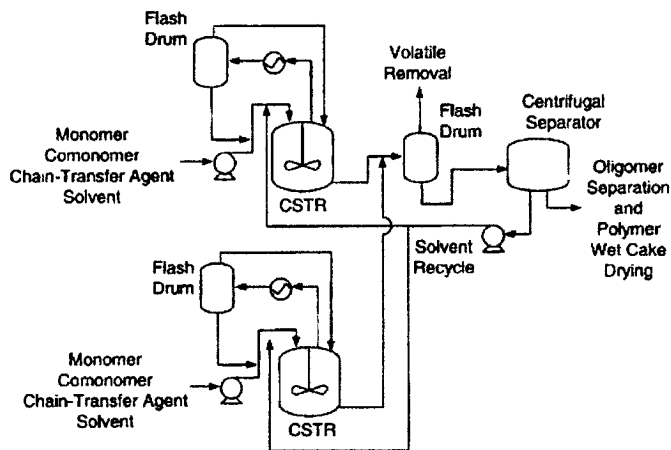


Figura 4. Configuración de reactores en paralelo.

3.1.2. Configuración de reactores en serie

En la configuración de los reactores en serie se alimentan las materias primas al primer CSTR y entonces el slurry producido es bombeado al segundo CSTR, el cual también recibe monómero fresco, catalizador y solvente. El comonómero para la configuración en serie es 1-buteno, y entra únicamente como corriente de alimentación al segundo reactor. La corriente de salida de vapor de cada reactor se enfría y es recirculada a la entrada de los reactores. La corriente de slurry que sale del segundo reactor entra a una unidad flash para remover los volátiles. La corriente resultante entra a un separador centrífugo, el cual remueve y regresa hexano a la entrada de los reactores.

Aunque la temperatura de los reactores es la misma, la presión parcial de hidrógeno es diferente, lo cual permite la producción de polímeros con diferente peso molecular promedio en los dos reactores. Esto da como resultado una distribución bimodal de pesos moleculares para el producto de polímero final. Es posible variar la cantidad de comonómero en la alimentación a cada reactor, produciendo un medio de producción de polímeros con una variedad de propiedades específicas.

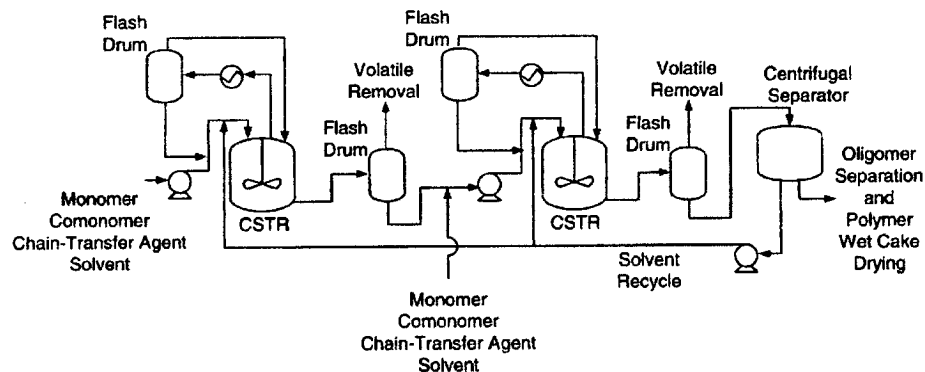


Figura 5. Configuración de reactores en Serie.

3.2. Catalizadores Ziegler-Natta (Z-N)

3.2.1. Historia

A pesar de que la ciencia y tecnología de los polímeros había conseguido importantes progresos al principio de la década de 1950, aún quedaban grandes obstáculos por superar. Debido a la abundancia y al bajo coste de los componentes derivados del petróleo o "monómeros", los polímeros de hidrocarburos que sólo contienen átomos de carbono (C) e hidrógeno (H) representaban una clase de sustancias que podían resultar de gran utilidad. Los objetivos especialmente atractivos eran los polímeros compuestos por los monómeros más pequeños y abundantes, etileno y propileno (que contienen dos y tres átomos de carbono respectivamente). La capacidad general de estos tipos de moléculas, que contienen parejas de átomos de carbono conectados mediante enlaces dobles, para unirse y formar largas cadenas ya era de sobra conocida. Sin embargo, el caso del etileno y el propileno constituía un importante reto. La polimerización del etileno se había llevado a cabo, pero únicamente a niveles de temperatura y presión excesivamente elevados (1000 kg/cm^2 y $300 \text{ }^\circ\text{C}$), obteniendo polímeros cuyas propiedades dejaban mucho que desear. La polimerización del propileno seguía siendo un reto pendiente.

En 1953, mientras realizaba una investigación básica sobre las reacciones de compuestos que contienen enlaces de carbono y aluminio, el químico alemán Karl Ziegler, que trabajaba en el instituto Max Planck para la investigación del carbón en Mulheim, descubrió que al añadir sales de determinados tipos de metales como el titanio (Ti) o el circonio (Zr) a estos

compuestos, se convertían en catalizadores (sustancias que aceleran las reacciones químicas) de gran actividad para la polimerización del etileno en condiciones relativamente suaves (cerca de la atmosférica). Además, los polímeros formados mediante este método presentaban cadenas más largas y lineales, por lo que sus propiedades, tales como la resistencia y dureza, eran significativamente superiores y resultaban de gran utilidad para numerosas aplicaciones.

Basándose en el descubrimiento de Ziegler, el químico italiano Giulio Natta, del Instituto Politécnico de Milán, demostró que catalizadores similares resultaban eficaces en la polimerización del propileno. Además, dichos "catalizadores de Ziegler-Natta" permitían un exhaustivo control de las estructuras y la longitud de la cadena del polímero resultante y, en consecuencia, de sus propiedades. Entre otros logros notorios relacionados con este tipo de catalizadores, se incluyen la síntesis de un polímero idéntico al caucho natural.

Casi inmediatamente después, se desarrollaron aplicaciones industriales de los "catalizadores de Ziegler-Natta", los cuales continuaron ampliándose mediante varios perfeccionamientos posteriores. Hoy en día, el polietileno producido con la ayuda de estos catalizadores constituye el material plástico de mayor volumen junto con el polipropileno y representa alrededor de la mitad de la producción actual anual de 4.000 millones de kg de plásticos y resinas en Estados Unidos. El uso del polietileno y el polipropileno abarca prácticamente todos los sectores de la industria y la vida cotidiana, entre los que se incluyen: materiales de construcción, envases, juguetes, productos deportivos, aparatos electrónicos, textiles, alfombras y productos médicos. En muchas de estas aplicaciones, los polímeros sustituyen a otras sustancias, como el cristal y los metales, pero sus propiedades características también han dado origen a aplicaciones totalmente nuevas, como su uso en medicina.

3.2.2. Características de los Catalizadores Ziegler-Natta

Estos catalizadores están basados en sales de metales de transición ($TiCl_3$, $TiCl_4$) que en presencia de un co-catalizador de alquil aluminio permiten la síntesis de poliolefinas en condiciones no extremas de presión y temperatura. También logran tener un control sobre las propiedades del material obtenido (control morfológico y gran estereoselectividad para α -olefinas), junto a un considerable aumento de las actividades.

Hay que notar que la estereoselectividad de los catalizadores es de mucha importancia para las α -olefinas ya que la posición del grupo sustituyente lateral genera un centro quiral, lo que lleva a distintas configuraciones espaciales, y se traduce en diversas propiedades físicas del polímero.

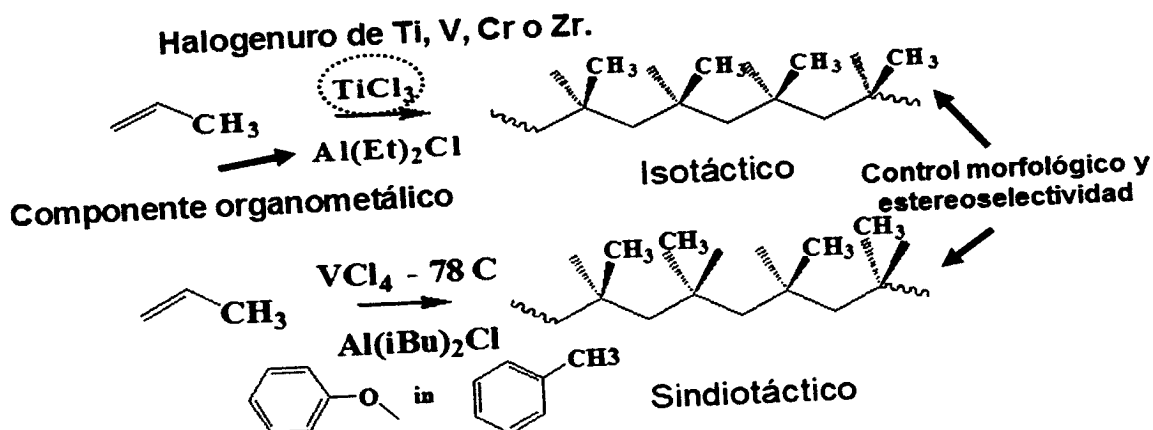


Figura 6. Catalizadores de Ziegler-Natta.

En los catalizadores Ziegler-Natta, el centro activo del metal ocupa una posición en la superficie de un cristal con una estructura de enrejado compatible (sistema heterogéneo), por lo que el centro activo puede ocupar una variedad de sitios del enrejado del cristal, por lo que los sitios activos no son uniformes, lo que se traduce en distintas reactividades, lo que impide obtener polímeros con largos de cadena similares llevando a distribución de pesos moleculares variados.

3.2.3. Catalizadores de Coordinación

A continuación se mencionan los catalizadores de coordinación más importantes, utilizados en las polimerizaciones de las α -olefinas:

1. **Catalizadores Indiana**, son una mezcla de cobalto y níquel soportado sobre carbón activado (Standard Oil 1951).
2. **Catalizadores Phillips**, están compuestos por óxidos de metales de transición (Cr, Mo) disperso en un soporte como alúmina, sílica, óxido de circonio o de titanio (Phillips Petroleum 1953).

3. **Catalizadores Ziegler-Natta (Z-N)**, son mezclas de sal de un metal de transición (grupo IV a VIII), generalmente un halogenuro de Ti, V, Cr o Zr, con un componente organometálico (activador o cocatalizador) que suele ser un alquilmetal de los grupos I a III, por lo general Al o Sn.

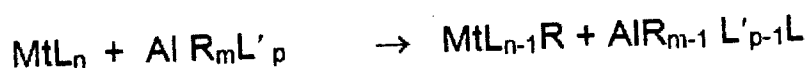
Aunque estos tres sistemas han sido ampliamente utilizados en la industria, en la actualidad el de mayor demanda es el de los catalizadores Z-N. Una forma de obtener un catalizador Z-N activado consiste en mezclar la sal del halogenuro con un compuesto organometálico en un solvente inerte, lo cual puede conducir a 2 tipos de sistemas: homogéneos si ambos componentes se disuelven en su totalidad en el solvente utilizado o, heterogéneos si tanto la sal como el alquilmetal no se disuelven, formando una dispersión heterogénea o una pasta, se esté usando o no, un soporte. En la tabla 1 se muestran los sistemas catalíticos Z-N más comunes.

SISTEMA	HALOGENURO METÁLICO	ALQUILMETAL	SOPORTE
Homogéneo	VCl ₄	AlCIR ₂	
	VCl ₄	Sn(C ₆ H ₅) ₄	
	Ti Cl(C ₂ H ₅) ₂	Al(CH ₃) ₃	
Heterogéneo	TiCl ₄	Al(C ₂ H ₅) ₃	MgCl ₂
	TiCl ₃	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	
	VCl ₃	AlR ₃	

Tabla 3. Catalizadores Ziegler-Natta más comunes.

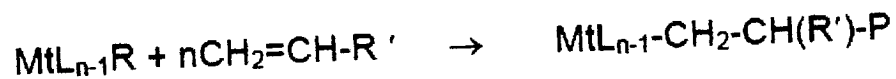
Los pasos principales del proceso de polimerización con catalizadores Z-N, son mostrados a continuación:

1. Reacción entre el metal de transición (Mt) y el co-catalizador alquilaluminio, el cual forma los sitios activos Mt-C.



Donde, R es el grupo alquil saturado, L y L' son los ligandos (ej. átomos de halógenos), $m + p = 3$ y usualmente $n = 3$.

2. Crecimiento de cadena por adición de la molécula de monómero al sitio activo Mt-R.

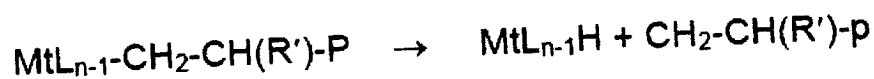


Donde, P representa el crecimiento de la cadena del polímero.

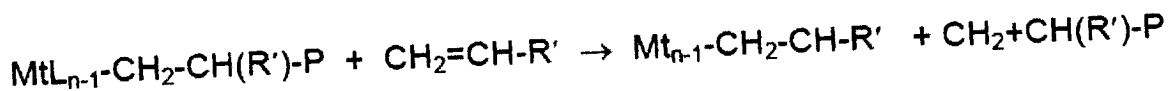
3. Terminación de la reacción. Las cuatro maneras más comunes de terminar estas reacciones se muestran a continuación:

4.

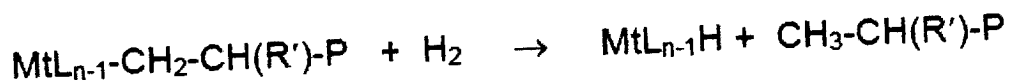
- Terminación por abstracción de un hidrógeno β :



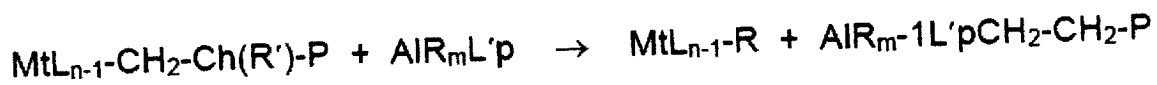
- Terminación por transferencia al monómero:



- Terminación por transferencia al hidrógeno:



- Terminación por transferencia al co-catalizador alquilaluminio:



Cualquiera de estas 4 reacciones de terminación produce un nuevo enlace Mt-H o Mt-alquil para propagar la polimerización. Los productos terminales formados son insaturados en 1 y 2 o saturados en 3 y 4.

Una innovación real en la producción de poliolefinas fue la hazaña ocurrida a finales del año 1960, con el desarrollo de los sistemas catalíticos de la tercera generación, el cual introduce la tecnología del sistema soportado. Existen diferentes tipos de soportes basados en compuestos de magnesio tal como $Mg(OH)Cl$, $Mg(OH)_2$, $Mg(OR)_2$, $MgCl_2$, siendo este último el más utilizado, con mejores resultados y estudios (en especial para la polimerización de olefinas, particularmente el etileno).

3.2.4. Avances Científicos-Tecnológicos

Aunque la polimerización de las olefinas con los catalizadores Z-N, se lleva a cabo por adición al doble enlace, ésta ocurre sin la participación de radicales libres, por lo que tienen mecanismos extremadamente distintos; estos tipos de reacciones son llamadas polimerización coordinativa o estereoespecífica, pero por lo general se le conoce como polimerización de Ziegler-Natta.

El etileno se ha polimerizado a temperaturas y presión relativamente bajas, usando un catalizador de óxido de aluminio-molibdeno, que requiere activación ocasional con hidrógeno (Phillips Petroleum), sin embargo, cuando se dispersa en un hidrocarburo alifático trietilaluminio y tetracloruro de titanio (Ziegler-Natta, en las figuras 1 y 2 se muestran las formas de cómo estos componentes podrían estar unidos), el etileno polimeriza rápidamente a presión cercana a la atmosférica y a baja temperatura. Tanto el proceso Phillips como el Z-N producen un polímero de muy alto peso molecular con propiedades físicas excepcionales.

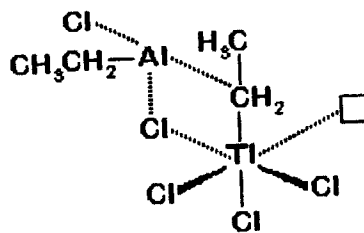


Figura 7. Forma bimetalica de un catalizador Ziegler-Natta.

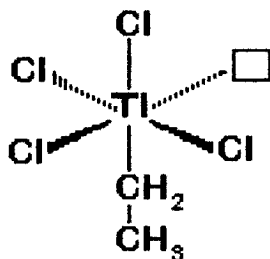


Figura 8. Forma monometálica de un catalizador Ziegler-Natta.

Donde, se indica un orbital vacío octaédrico de Titanio.

Las características inusitadas de estas reacciones indican que no se deben a simples mecanismos aniónicos, catiónicos o de radicales. Se cree que estos catalizadores actúan coordinándose con las moléculas del alqueno de una manera parecida a como funcionan los catalizadores de hidrogenación frente a las olefinas.

En la polimerización Z-N de olefinas usando catalizadores heterogéneos, el hidrógeno es usado industrialmente durante la polimerización como un regulador de peso molecular de los homo y copolímeros. El origen del fuerte efecto de activación producido por el hidrógeno sobre los catalizadores soportados que no contienen bases de Lewis, aún no se entiende. Similarmente, el efecto de activación con un significativo incremento de los polímeros ha sido observado cuando una pequeña cantidad de un segundo monómero (ej. propileno o 1-buteno) es adicionada al medio de reacción, el cual contiene etileno o propileno, pero esto aún no está del todo clarificado.

Los estudios futuros ciertamente deben enfocarse para encontrar nuevos donadores de electrones, con la finalidad de obtener un mejor control de la distribución del peso molecular y la distribución del comonómero en el copolímero. Sin embargo, el mayor desarrollo que se puede esperar en este campo se deriva de la “heterogenización” de la última generación de catalizadores homogéneos, (usando polímeros de sales inorgánicas como soportes), basados en ciclopentadienilos estereorígidos de Ti, Zr y Hf y co-catalizadores como metilalumoxano. Estos sistemas permiten la síntesis de toda clase de homo y copolímeros estereoregulares y parcialmente regulares, con una cercana conexión observada entre los factores estéricos del

complejo metal-ciclopentadienilo y la microestructura del polímero, estos homo y copolímeros muestran un rango de características fisicoquímicas, así como un amplio abanico de aplicaciones que pueden desarrollarse, además de las patentes, algunas publicaciones recientes han abierto la discusión de sobre la "heterogenización" de estos catalizadores homogéneos. Como se ha mostrado recientemente, los catalizadores tipo catiónico basados en derivados ciclopentadienilo de metales de transición, pueden polimerizar olefinas y estireno en ausencia de metilalumoxano como co-catalizador. Esto puede ser la primera etapa hacia uno de los más grandes retos de la química de los polímeros: la copolimerización de olefinas y monómeros polares con catalizadores tipo Z-N.

4. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO

4.1. Modelación

Las tecnologías y herramientas de modelado de procesos han evolucionado los últimos 30 años. Inicialmente, estas tecnologías fueron desarrolladas para conocer las necesidades de la industria del petróleo e hidrocarburos. La tecnología fue gradualmente extendida a las necesidades de la industria petroquímica y después, a procesos que involucran combustibles sintéticos y electrolitos acuosos.

Hasta hace poco, la aplicación de tecnologías de modelado de procesos en la industria ha sido poco usual y, tales actividades fueron en un principio manejadas por investigadores académicos o especialistas de modelado en organizaciones centralizadas de ingeniería. Cuando se necesitó hacer cálculos de transferencia de masa y calor para procesos de polimerización, éstos se aproximaron como hidrocarburos pesados en simuladores de procesos. La falta de datos experimentales y expertos en termodinámica de polímeros limitó enormemente el evalúo de los primeros esfuerzos de modelación. Por ejemplo: cuando se desarrollaron modelos de reacción y de reactores esenciales, el modelado de equilibrio de fase no fue tomado en cuenta. Consecuentemente, estos modelos ofrecieron fidelidad limitada para describir y extrapolar el comportamiento de los polímeros a nivel industrial, especialmente los sistemas con fases múltiples de reacción.

Hoy en día, todos los procesos de polímeros comercialmente importantes han sido modelados con simuladores de procesos poliméricos. Estos simuladores de procesos proveen funciones innovadoras que permiten dirigir y enfrentar problemas y retos en la modelación de polímeros. Por ejemplo:

- **Estructura Molecular del Polímero:** una característica importante de los simuladores de procesos de polímeros es la habilidad de compilar y trazar la calidad del polímero en términos de su estructura molecular, tales como: grado de polimerización, distribución de peso molecular, composición del copolímero, frecuencia de ramificaciones, contenido de solvente y gel.

- **Ingeniería de Reacciones de Polimerización:** los simuladores de procesos deben contener modelos de cinéticas de polimerización para los sistemas de polimerización comúnmente usados (polimerización por condensación, polimerización radicalica en solución, polimerización en emulsión por radicales libres, polimerización con catalizadores Ziegler-Natta, etc.). Estos modelos de cinéticas de polimerización compilan y muestran velocidades de reacción, distribución de peso molecular, distribución de tamaño de partícula, etc. Las herramientas de modelado de procesos deben incorporar modelos termodinámicos predictivos y algoritmos para capturar el comportamiento de fase de los sistemas de reacción. El cálculo del equilibrio de fase es crítico para la separación de monómero u operaciones de recuperación de solvente.
- **Transferencia de Masa:** la transferencia de masa juega un papel más importante en los sistemas de polimerización que en los sistemas químicos típicos. La velocidad de propagación de los polímeros de adición puede ser controlada por la velocidad de transferencia de masa del monómero a través del polímero altamente viscoso hacia los sitios de reacción. La velocidad de reacción de los polímeros de condensación puede ser adversamente afectada por la concentración de condensado que está limitada por la velocidad de transferencia de condensado de la fase viscosa a la fase vapor. Los modelos de polimerización deben tomar en cuenta el fenómeno de la transferencia de masa en el modelado de catalizadores, reactores y operaciones unitarias.
- **Estimación de Parámetros:** la estimación rápida y confiable de parámetros para las cinéticas de reacción es esencial para el desarrollo exitoso de un modelo adecuado que cubra un rango amplio de condiciones de operación.
- **Relación Estructura-Propiedades:** los productores de polímeros y sus clientes definen la calidad del polímero producido en términos de las propiedades de uso final, en vez de su estructura molecular. Por ejemplo, los productores de poliolefinas están interesados en el índice de fluidez (MFI). Los productores de poliésteres, en el color y la viscosidad intrínseca. Los simuladores de procesos de polímeros son de valor para

la industria sólo si compilan y trazan correctamente la calidad del producto y las propiedades a medida que las condiciones de proceso cambian.

4.1.1. Aplicaciones Industriales

A través de los avances en tecnología de modelación de procesos poliméricos y esfuerzos pioneros de líderes industriales, la modelación de procesos de polimerización ha mostrado que su aplicación industrial y su valor se han expandido rápidamente. Hoy en día es bien aceptada en muchos sectores de la industria de los polímeros y se han reportado numerosos éxitos con ahorros monetarios favorables gracias a la modelación.

En general, la modelación de procesos es practicada enormemente para polímeros por condensación tales como los poliésteres, poliamidas, policarbonatos, etc. La modelación de procesos también es bien practicada para la mayoría de los polímeros de adición tales como poliestireno (PS), poli(cloruro de vinilo) (PVC), copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN), polietileno de baja densidad (PEBD), polietileno de alta densidad (PEAD), polietileno lineal de baja densidad (PELBD), polipropileno (PP), etileno-propileno-dieno-monómero (EPDM), etc.

La modelación de procesos de polimerización es usada rutinariamente fuera de línea para ayudar a desarrollar nuevos procesos, diseñar nuevas plantas, resolver problemas existentes en las plantas y, optimizar la operación de las mismas. Además, se está incrementando el uso de la modelación de procesos de polimerización vía on-line a un servidor para monitoreo de sistemas y mejoras en sistemas de control existentes.

4.2. Situación e Importancia de la Simulación en Ingeniería Química

El uso de "modelos" en Ingeniería Química está consolidado, pero la utilización de "modelos dinámicos" en vez de los "modelos de estado estacionario", es más reciente. Esto se refleja en la existencia en el mercado de potentes paquetes de software destinados a la simulación dinámica. Este software actual posee herramientas matemáticas sofisticadas, las cuales pueden solucionar tanto la condición inicial de estado estacionario, como los siguientes cambios dinámicos. A menudo, una aproximación simplificada puede ser muy útil en la clarificación de ideas preliminares antes de ir a paquetes de escala comercial.

La **Simulación Dinámica** es una parte esencial de estudios de operabilidad o riesgos, la cual asesora sobre las consecuencias del fracaso de la planta y la mitigación de los posibles efectos. Mejora la comprensión de las mejoras del proceso y es una herramienta poderosa para la optimización de plantas, tanto en el campo operativo como en el de diseño. Este tipo de simulación tiene igual importancia en procesos continuos, batch, semibatch y procesos cíclicos de manufactura.

Los principios para la modelización matemática son:

- El modelo matemático puede ser sólo una aproximación de los procesos reales, los cuales son a menudo muy complejos y a veces, parcialmente comprendidos. Es posible desarrollar varios modelos diferentes para un proceso y tener la posibilidad de mejorar la descripción global del mismo.
- Modelar es un proceso de desarrollo continuo. Se empieza a desarrollar un modelo simple y se va hasta irlo haciendo más complejo. La forma final del modelo deberá proporcionar una descripción razonable del proceso y debe ser capaz de ser usado.
- Modelar es un arte, pero también un proceso muy importante de aprendizaje. El proceso de modelación tiene también la necesidad de menos datos o la necesidad de experimentación para descubrir varios aspectos del comportamiento del proceso, que no están bien comprendidos.
- Los modelos deben ser robustos y reales.

La persona que modela un proceso está obligado a considerar la naturaleza de todos los parámetros importantes del proceso, sus efectos sobre el mismo y cómo cada parámetro puede ser definido en términos cuantitativos.

Una vez establecido el modelo, puede ser utilizado con relativa confianza para predecir el comportamiento del proceso bajo diferentes condiciones y usarlo para el diseño del proceso, su optimización y control.

Aspectos importantes en el desarrollo de un "modelo" son:

- Formulación de ecuaciones del balance de materia y energía.
- Ecuaciones cinéticas apropiadas para las reacciones químicas.
- Velocidades de transferencia de masa y calor que representan los cambios de las propiedades del sistema, equilibrio de fase y aplicación de control.

Un uso importante del "modelo" es el análisis de datos experimentales, utilizando para caracterizar el proceso, asignando valores numéricos a variables importantes del mismo.

La aplicación combinada de las aproximaciones de modelación y simulación conllevan las siguientes ventajas:

- La modelación mejora el entendimiento.
- Los "modelos" ayudan en el diseño experimental.
- Los "modelos" pueden ser utilizados de forma predictiva para el diseño y control.
- Los "modelos" pueden ser utilizados en la educación y entrenamiento.
- Los "modelos" sirven para la optimización del proceso.

5. AREAS DE OPORTUNIDAD

5.1. Alcances de la Simulación de Procesos

La simulación de procesos permite predecir el comportamiento de un proceso usando relaciones básicas de ingeniería (balances de masa y de energía, fase y equilibrio químico); dando datos termodinámicos confiables, condiciones de operación realistas y modelos de equipos rigurosos. La simulación de procesos permite correr varios casos tales como análisis de sensibilidad y optimización de procesos. Además, con la simulación de procesos se puede mejorar e incrementar la productividad en plantas ya existentes.

Un proceso consiste de compuestos químicos que están siendo mezclados, separados, calentados, enfriados y convertidos por una serie de operaciones unitarias. Estos compuestos son transportados de unidad en unidad por medio de corrientes de proceso.

Podemos traducir un proceso a un modelo de simulación dentro de Aspen Plus mediante los siguientes pasos:

1. Definir el diagrama de flujo de proceso:
 - Definir las operaciones unitarias en el proceso.
 - Definir las corrientes de proceso que fluirán de y hacia las unidades de operación.
 - Seleccionar los modelos de la librería de modelos de Aspen Plus para describir cada unidad y ponerlos en el diagrama de flujo de proceso.
 - Nombrar las corrientes del diagrama de flujo de proceso y conectarlas a las unidades de operación.
2. Especificar los componentes químicos en el proceso. Estos pueden ser tomados desde la base de datos del simulador, o pueden ser definidos por el usuario.
3. Especificar los modelos termodinámicos para representar las propiedades físicas de los componentes y mezclas en el proceso.
4. Especificar las velocidades de flujo de los componentes y las condiciones termodinámicas (por ejemplo: temperatura y presión) de las corrientes de alimentación.
5. Especificar las condiciones de operación para los modelos de unidades de operación.

Con Aspen Plus se pueden cambiar interactivamente especificaciones tales como: configuración del diagrama de flujo del proceso, condiciones de operación y composiciones de alimentación, para correr nuevos casos y analizar alternativas de proceso.

En conjunto con la simulación de procesos. Aspen Plus permite realizar un amplio espectro de otras tareas tales como estimación y regresión física de propiedades, generar gráficas y tabular resultados de salida, ajustar datos de planta a los modelos de simulación, optimización de procesos, e interlazar resultados a hojas de calculo.

Algunos de los paquetes actuales de software para simulación (1,3) se muestran a continuación:

ISIM	Alta interactividad, fácil de usar,
ESL	Potente, fácil de usar y con interfase gráfica.
ACSL	Cálculos matemáticos. Útil para control
SIMUSOLV	Parecido a ACSL. Útil a la hora de la estimación y optimización de parámetros.
MATLAB	Potente paquete matemático
SIMULINK	Basado en MATLAB. Mejora en cuanto a interactividad (diseño, gráficos,...)
ASPEN TECHNOLOGY, Speedup	Simulación de plantas completas en estados transitorios. Puede usarse para optimizar plantas en condiciones variables.
PROSIM PLUS	Simulación completa de plantas de proceso
MATHCAD	Cálculos matemáticos.
ASPEN PLUS	Simulación completa de plantas de proceso.
CHEM ENG, Uniopt	Simulación de plantas, base de datos de 800 comp.
CHEMSTATIONS INC, ChemCAD-III	Simulación completa de plantas de proceso.
HYPROTECH SL, Hysis Plant	Simulación estacionaria y dinámica e ingeniería de control. Tecnología OLE.

WIN SIM INC, Design II	Simulación completa de plantas de proceso, con dimensionado de tuberías, intercambiadores, columnas
ASPEN TECHNOLOGY, Polymer Plus	Simulación de procesos de polimerización para productos más usuales. Permite simulación estacionaria y dinámica.
HYPROTECH SL, Polysim	Simulación estática y dinámica de reactores de polimerización.
CHEM ENG, Distilset	Destilación continua, base de datos de componentes.
CHEM ENG, Reactset	Diseño de reactores químicos
M.T.A., Vesselpak	Simula transferencia de calor en recipientes y reactores agitados y encamisados.
PROSIM SA, Prosim Batch Reacteur	Simulación de reactores discontinuos, identificación de cinéticas químicas a partir de datos experimentales.

En la actualidad, el futuro de la simulación de procesos pasa por el proyecto europeo CAPE OPEN (2). Este es un proyecto de investigación cuyo objetivo es establecer estándares informáticos que permitan la interoperabilidad de simuladores de procesos y de modelos especializados para operaciones unitarias, paquetes termodinámicos y paquetes numéricos.

Las tres empresas que se reparten la totalidad del mercado de la simulación de procesos son: **Hyprotech, AspenTech y Simulation Sciences**. Cada una de ellas ha desarrollado sus simuladores de procesos, utilizando tecnologías informáticas muy diversas, que comprenden desde programas tradicionales escritos en FORTRAN hasta aplicaciones diseñadas con tecnología orientada a objetos (por ejemplo, C ++).

Un factor importante dentro de la simulación de procesos ha sido la estandarización de los sistemas operativos personales, donde Windows es el más utilizado. Otros fabricantes que orientaron sus objetivos a otros entornos tales como UNIX, VMS de DEC, OS/2 de IBM,... han tenido que resolver el problema de compatibilidad entre los distintos sistemas operativos.

5.2. Polymer Plus y Aspen Dynamics

Polymer plus aplica una gran cantidad de modelado de procesos de un amplia variedad de procesos de polimerización industrial. Considera la caracterización de polímeros y el rastreo de sus propiedades estructurales a través del diagrama de flujo, equilibrio de fase para sistemas de polímero, cinéticas de polimerización y modelado de reactores.

Polymer plus usa una aproximación basada en segmentos para compilar las propiedades físicas de las especies poliméricas. Considerando una cadena polimérica como una serie de segmentos cuya estructura está bien definida, Polymer plus puede modelar las propiedades del polímero que comúnmente varían con el tiempo en un proceso de síntesis. Esta técnica permite el modelado de propiedades como: peso molecular o composición de copolímero y toma en cuenta el hecho de que la mayoría de los productos poliméricos contienen un conjunto de moléculas con una distribución de longitud de cadenas. Eso facilita el uso de métodos de contribución de grupos para la estimación de propiedades tales como capacidad calorífica, densidad y, temperaturas de fusión y transición vítrea. También el usuario puede incorporar subrutinas y hacer correlaciones del polímero tales como MI y densidad.

Polymer plus puede interactuar con Aspen Dynamics para crear modelos dinámicos de procesos de polímeros, incorporar esquemas de control y rastrear cambios en atributos del polímero con modificaciones de variables de proceso tales como condiciones del reactor o velocidades de alimentación de los componentes. Este software provee poderosas capacidades predictivas y de modelado para el diseño de proceso ingenieril.

5.3. Problemas sin Resolver y Oportunidades Futuras

Debido a la complejidad natural de la química y física de los polímeros, existen todavía problemas sin resolver en la modelación así como oportunidades para futuros innovadores. Algunas de estos problemas son discutidos a continuación.

5.3.1. Termodinámica de Polímeros

Progresos recientes en modelos termodinámicos de polímeros han hecho posible el desarrollo de modelos de procesos poliméricos significativos. Sin embargo, los continuos avances en

catálisis de polímeros, mediciones experimentales y tecnología en modelado de procesos, crearán nuevos requerimientos para los modelos existentes. Estos nuevos requerimientos pueden incluir características moleculares complejas de polímeros tales como: mezclas de polímeros y cristalinidad, frecuencia de ramificaciones y, distribución de composición de copolímeros.

5.3.2. Propiedades de Transporte

Los modelos para propiedades de transporte tales como conductividad térmica y viscosidad, juegan un papel importante en la modelación de transferencia de calor, transferencia de masa y dimensionamiento de equipos de proceso. Actualmente, se dispone de modelos para propiedades de transporte principalmente diseñados para sistemas de moléculas pequeñas, por lo que su utilidad para soluciones poliméricas queda muy limitada. Además, los modelos existentes para propiedades de transporte fallan frecuentemente para dar la precisión deseada con mezclas de multicomponentes y lechadas de polímeros en slurry. Este es un problema diario en la práctica industrial de modelado de procesos de polímeros.

5.3.3. Relación Estructura-Propiedades

Hay una fuerte necesidad industrial en el procesado de polímeros y diseño de productos, para predecir las propiedades de uso final de los polímeros, tales como índice de fluidez, basado en la información de la estructura molecular del polímero. Sin embargo, hay pocas bases teóricas para relacionar las propiedades de uso final, tales como: mecánicas, ópticas u otras, con la estructura molecular del polímero.

5.3.4. Transferencia de Masa

Debido a la alta viscosidad de las soluciones poliméricas, el modelado de transferencia de masa ha sido un componente particularmente importante del modelado de procesos de polímeros. En contraste, la transferencia de masa es frecuentemente ignorada en el modelado de procesos de química tradicional. Consecuentemente, existen simuladores de procesos químicos que no proveen de un marco o metodología sistemática enfocada a la transferencia de masa.

5.3.5. Modelos para Equipos de Polímeros

Los productores de polímeros usan muchos equipos especializados por ejemplo: reactores de lecho fluidizado, cristalizadores, secadores spray, ciclones, extrusores, etc. Cuando se desarrollan los modelos de estos equipos, el modelador debe construir estos modelos del modelado de componentes que representen la ingeniería química fundamental, por ejemplo: ingeniería de reacciones, termodinámica aplicada, flujo de fluidos, transferencia de masa, etc.

5.3.6. Modelos de Procesos de Polímeros

Desarrollar y validar un modelo de proceso de polimerización requiere de datos extensivos y expertos en modelado en termodinámica de polímeros, ingeniería de reacciones de polimerización y, modelos de procesos probados para la mayoría de los procesos de polimerización industrial, los cuales son altamente valorados y codiciados. Estos procesos probados pueden ser usados como plataforma para el desarrollo de plantas específicas.

5.3.7. Química Computacional

Mientras que los datos experimentales para termodinámica de polímeros, propiedades de transporte e ingeniería de reacciones son bastante limitados, en el futuro, la química computacional puede ser el puente para unir los requerimientos de modelado de procesos y la falta de datos experimentales. Hoy en día, la química computacional puede suplir, para moléculas pequeñas, la estimación de parámetros tales como capacidades caloríficas, constantes de velocidad de reacción y propiedades de transporte tales como: viscosidad y conductividad térmica, que son necesarias para la construcción de los modelos a escala macromolecular de procesos químicos completos.

La industria de los polímeros ha adoptado entusiastamente la tecnología de modelación de procesos y generado beneficios en sus negocios. Mientras que la práctica de modelación de polímeros está siendo ampliamente aceptada, la modelación de procesos de polimerización está todavía en su etapa temprana de desarrollo.

5.3.8. Dinámica de Fluidos Computacional

Los diseñadores de equipo e ingenieros de proceso han incrementado el uso de la Dinámica de Fluidos Computacional (CFD) para analizar con detalle los procesos de flujo y mezclado como elementos individuales de los equipos de proceso. La CFD permite un análisis profundo de la dinámica de fluidos y efectos locales en este tipo de equipos. En muchos casos el uso de CFD ha resultado en mejoras de proceso, mayor confiabilidad para el escalamiento de procesos, mejoras en la consistencia del producto y aumento de la productividad de la planta. A medida que la CFD avanza, necesitamos explorar métodos para acoplarla CFD al modelado de procesos.

6. RESULTADOS DE SIMULACIONES

CONTROL DE CALIDAD

El MI y la densidad son las propiedades físicas más importantes para los productos del proceso U de PEMEX (proceso con dos reactores en serie para el PEAD bimodal). Hay, sin embargo, otro factor importante, Fb, el cual está dado por la siguiente fórmula.

$$Fb = \frac{\textit{tasa de producción en el CSTR 2}}{\textit{tasa de producción en el CSTR 1 + tasa de producción en el CSTR 2}}$$

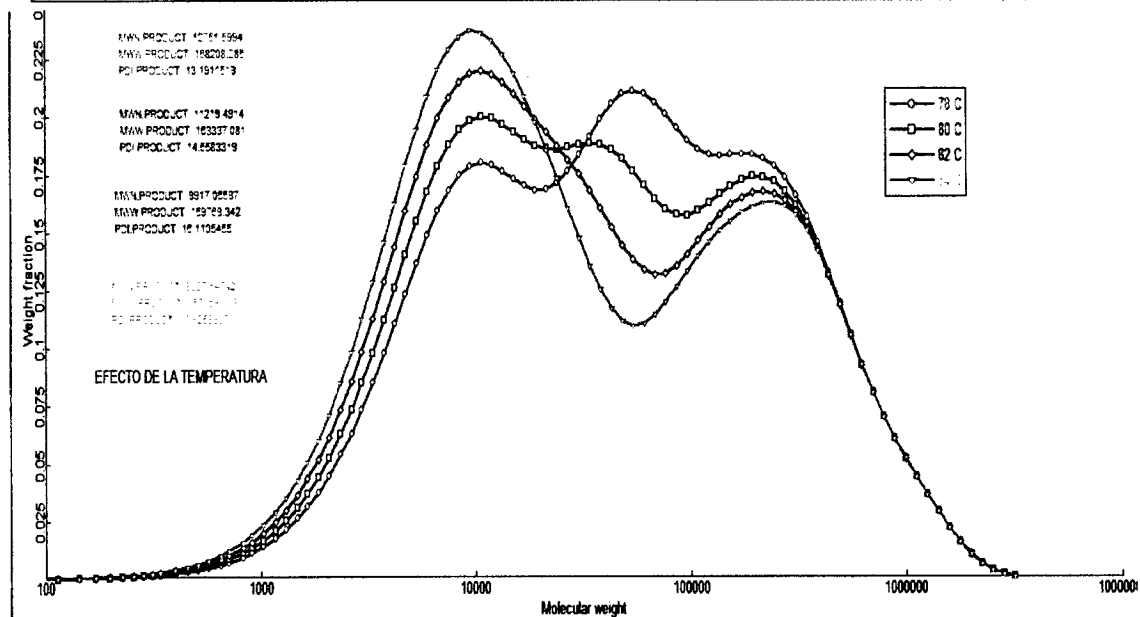
El Fb debe ser controlado estrictamente en el rango especificado 0.5 +/- debido a que afecta considerablemente al MI, la densidad y algunas otras propiedades del producto.

Se realizaron una serie de ejercicios de simulación en estado estable variando parámetros como: temperatura, presión, concentración de catalizador y alimentación de H₂, con el objetivo de observar el efecto en la distribución de peso molecular (DPM) y en el Fb (parámetro de calidad relacionado con el MI). Los resultados de las simulaciones se discuten enseguida y los datos de las corrientes, diagrama de flujo de proceso, equipos utilizados y modelos termodinámicos usados, se encuentran en la sección de Apéndices.

Distribución de PM variando la temperatura de 78 ° C a 84 ° C en el CSTR 1

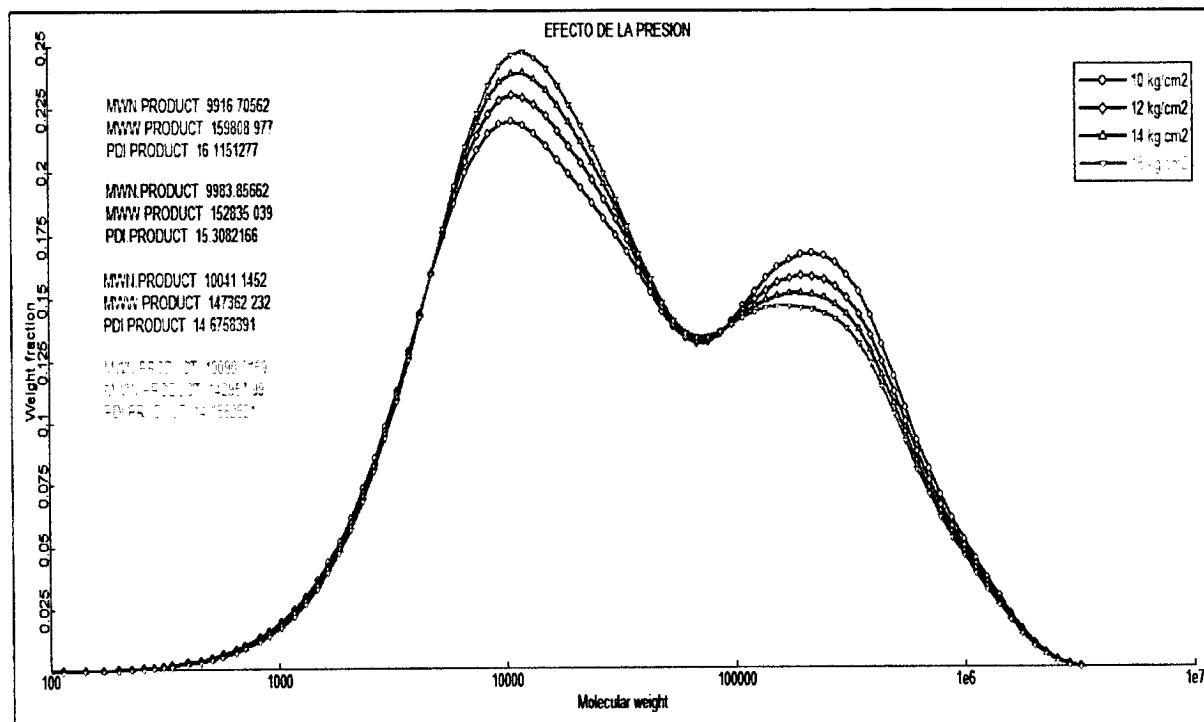
En este ejercicio se vario la temperatura del CSTR 1 desde 78 °C a 84 °C, manteniendo la presión del CSTR 1 constante a 10.01 kg/cm², la concentración de catalizador y el flujo de H₂ se mantuvieron constantes. Así mismo las condiciones de operación del CSTR 2 se mantuvieron constantes. La gráfica de DPM muestra que estando por debajo de la temperatura de operación del CSTR 1 la bimodalidad del producto se pierde debido a que estaría trabajando en condiciones de temperatura muy cercanas a las del CSTR 2. A continuación se muestran los resultados de los PM obtenidos a diferentes temperaturas.

Temperatura °C	MN	MW	PDI	Fb
78	12751	168208	13.19	0.66
80	11219	163337	14.55	0.66
82	9917	159769	16.11	0.66
84	8827	157369	17.82	0.66



La simulación nos permite observar que el CSTR 1 opera en condiciones óptimas entre 82° C y 84° C, donde se observa una ligera variación en el DPM, lo cual permite un producto con propiedades más uniformes que cuando se trabaja por debajo o por encima de esta temperatura.

Efecto de variar la presión de 10 kg/cm² a 16 kg/cm² en el CSTR 1

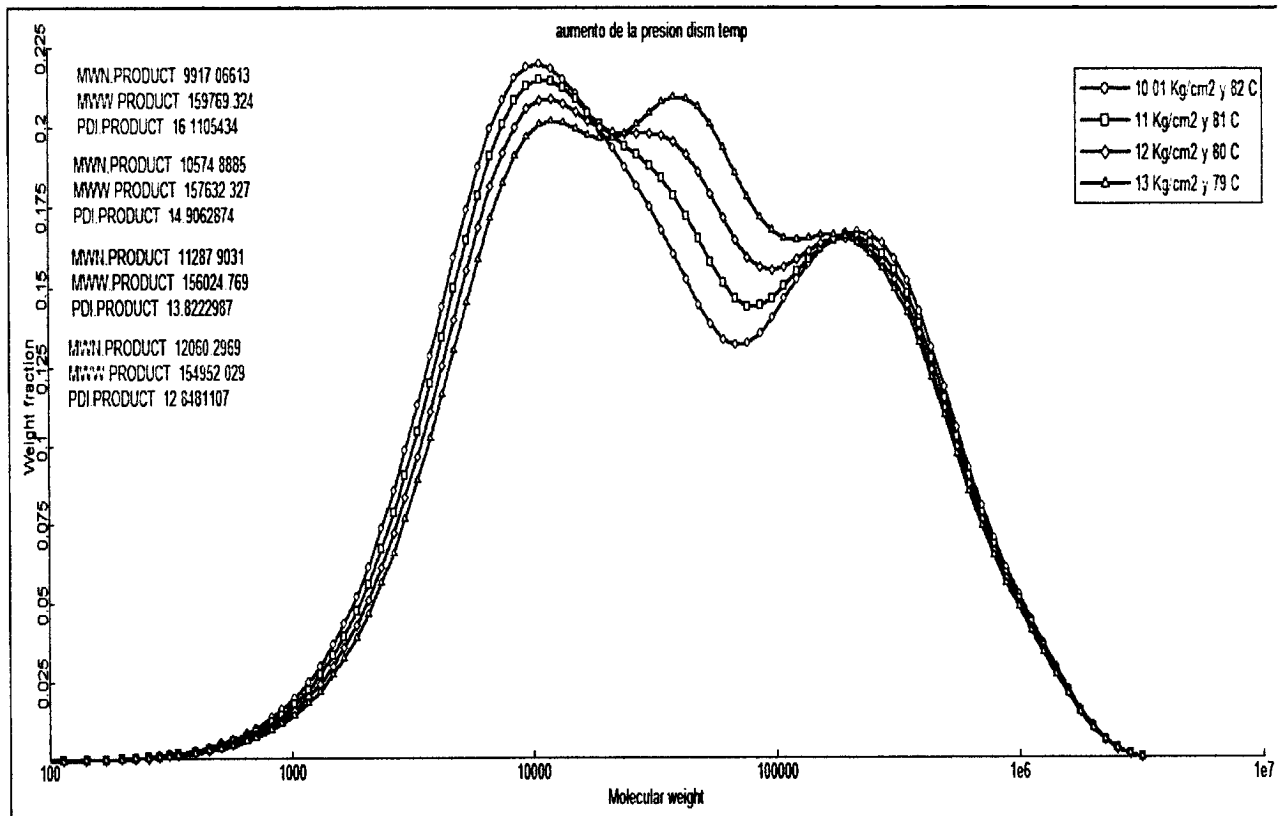


En este ejercicio, se varió la presión en el CSTR 1 desde 10 kg/cm² hasta 16 kg/cm². La temperatura, el flujo de H₂ y la concentración de catalizador se mantuvieron constantes, las condiciones del CSTR 2 se mantuvieron constantes. El efecto de variar la presión en el CSTR 1 nos muestra que un aumento en este parámetro producirá un aumento en el MN, pero una disminución en MW y en PDI.

Presión kg/cm ²	MN	MW	PDI	Fb
10	9916	159808	16.11	0.66
12	9963	152635	15.30	0.65
14	10041	147362	14.67	0.64
16	10090	142957	14.16	0.63

Para conservar un buen control del MW la presión debe mantenerse entre los 10 y 12 kg/cm².

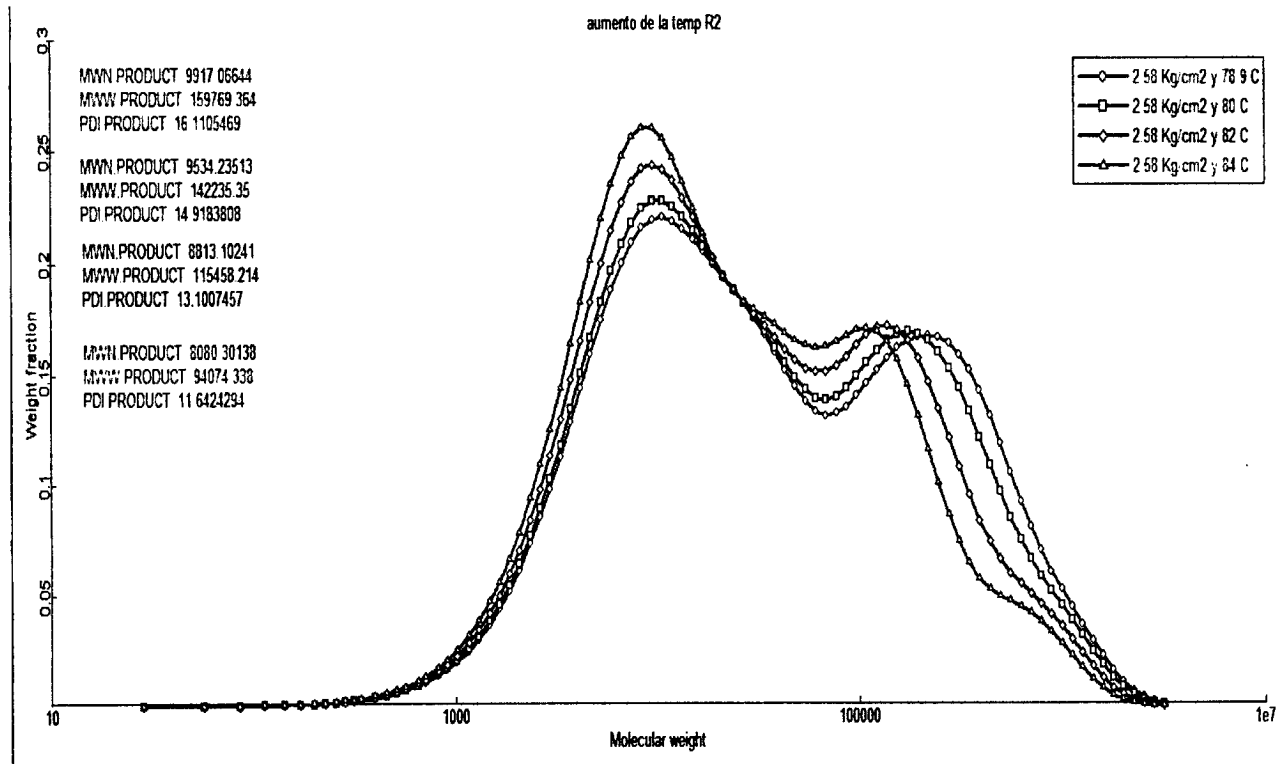
Efecto de aumentar la presión y disminuir la temperatura en el CSTR 1



En este ejercicio se comenzó con una temperatura de 82 °C y se disminuyó hasta 79 °C, mientras que la presión se aumentó desde los 10 hasta los 13 kg/cm². Al aumentar la presión y disminuir la temperatura se puede incrementar el MN, disminuyéndose el MW y disminuyendo la PDI por el aumento de cadenas de PM entre 70,000 y 100,000.

Temperatura °C	Presión kg/cm ²	MN	MW	PDI	Fb
82	10	9917	159769	16.11	0.66
81	11	10574	157632	14.96	0.65
80	12	11287	156024	13.82	0.64
79	13	12050	154962	12.84	0.64

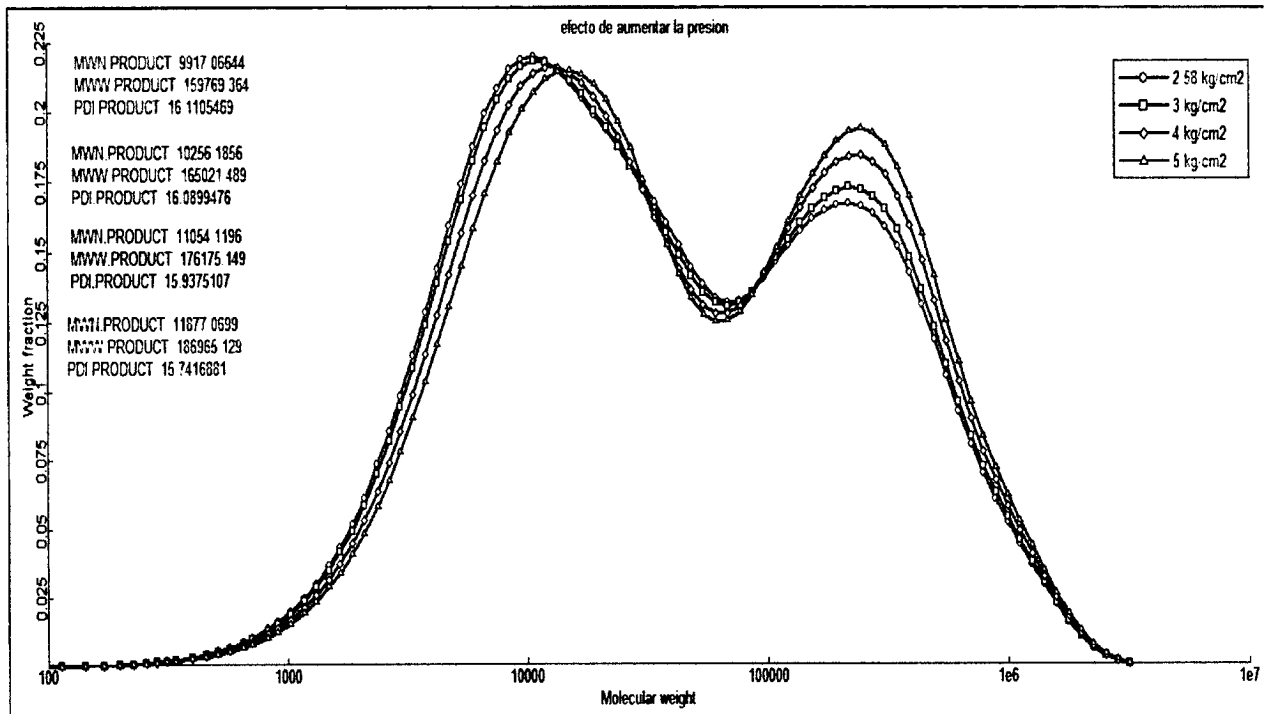
Efecto de elevar la temperatura en el CSTR 2



En los siguientes ejercicios se evaluó el comportamiento de la variación de temperatura, presión, flujo de H₂ y concentración de catalizador. El segundo reactor CSTR 2 opera a una temperatura de 79° C y a 2.58 kg/cm². Un aumento en la temperatura manteniendo la presión, concentración de catalizador y flujo de H₂ constantes del CSTR 2 da como resultado una disminución en el MN y el MW así como una disminución en PDI.

Temperatura °C	MN	MW	PDI	Fb
78.9	9917	159769	16.11	0.66
80	9534	142235	14.91	0.66
82	8813	115458	13.10	0.67
84	8080	94074	11.64	0.67

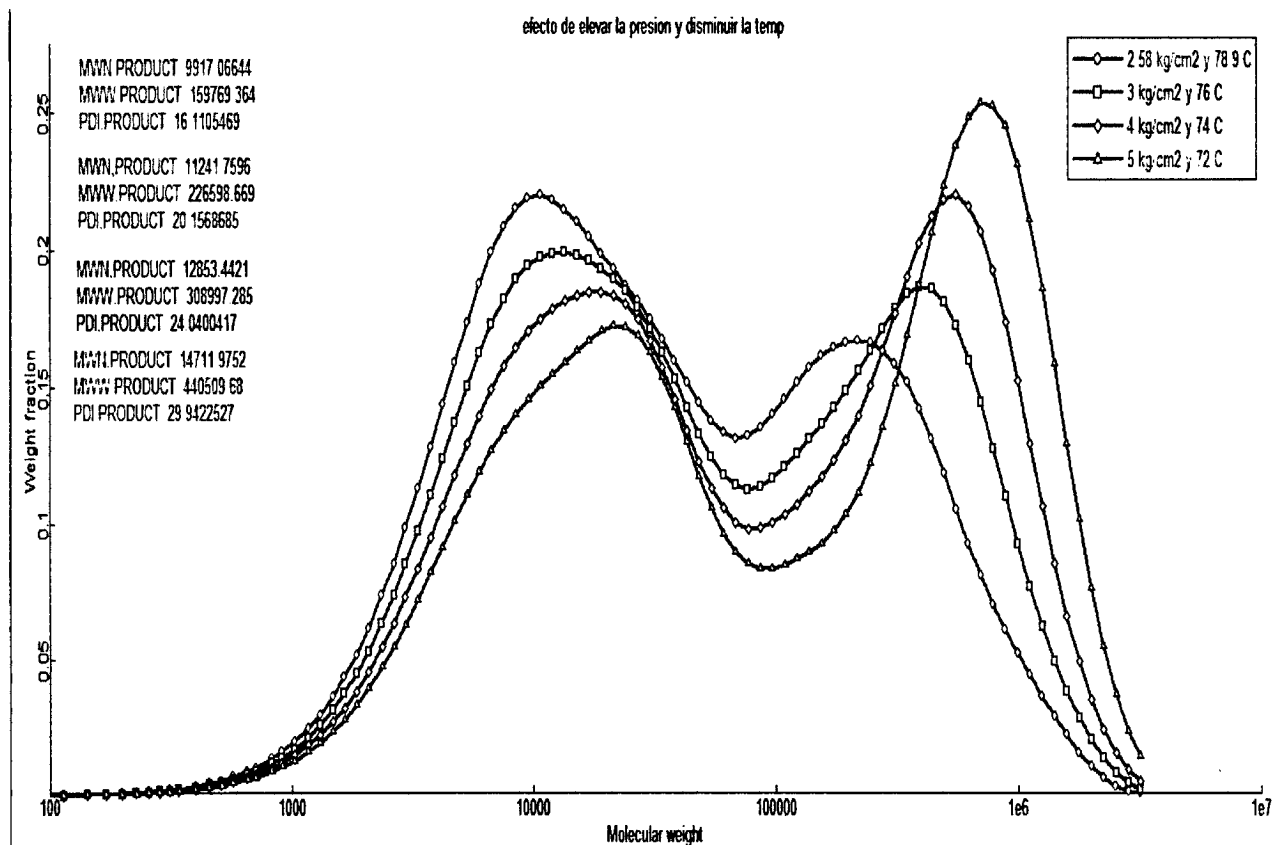
Efecto de aumentar la presión en el CSTR 2



Un aumento en la presión del CSTR 2, manteniendo la temperatura, concentración de catalizador y flujo de H₂ constante provoca un aumento en el MN y en el MW, pero provoca que la bimodalidad se cierre dándonos una PDI más angosta.

Presión kg/cm ²	MN	MW	PDI	Fb
2.58	9917	159769	16.11	0.66
3	10256	165021	16.08	0.67
4	11054	176175	15.93	0.69
5	11877	186965	15.74	0.70

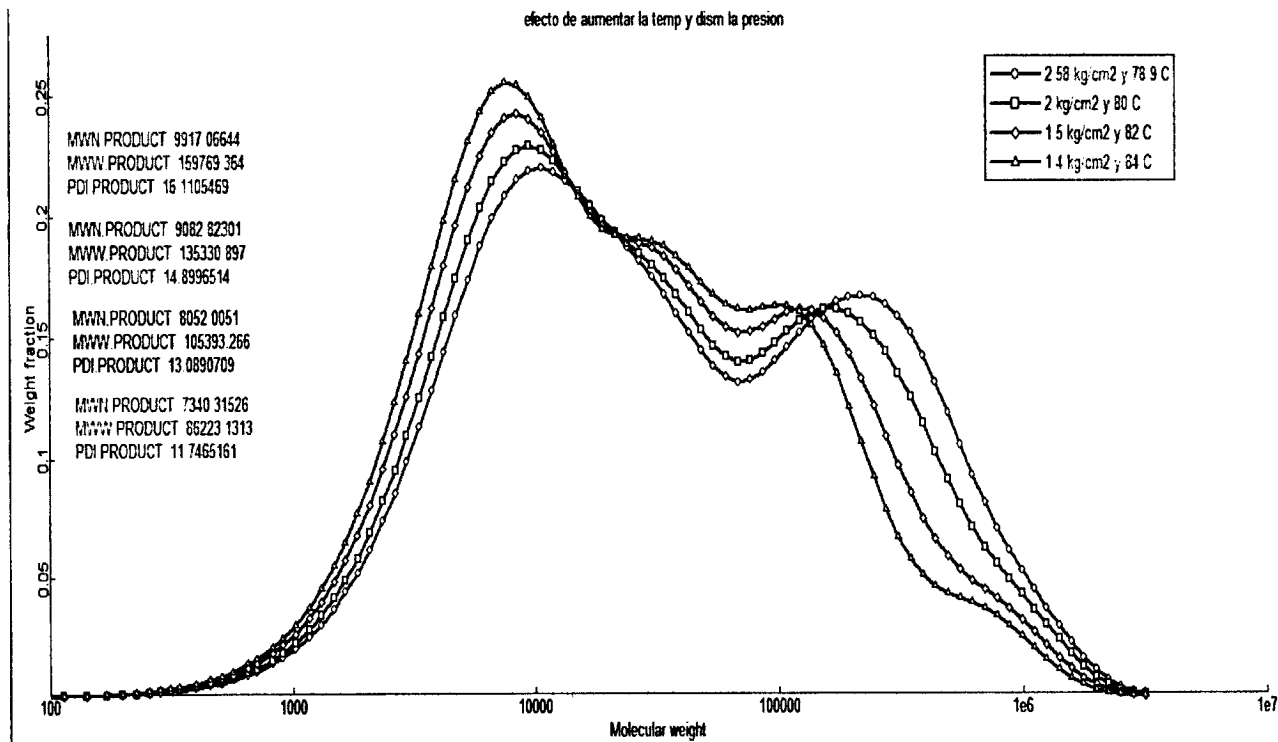
Efecto de aumentar la presión y disminuir la temperatura en el CSTR 2



En este ejercicio se aumento gradualmente la presión de 2.58 kg/cm² hasta 5 kg/cm², y la temperatura se disminuyo de 78.9 °C hasta 72 °C. El efecto de que se incremente la presión y disminuya la temperatura en el CSTR 2 da como resultado un aumento en MN, además de que se obtiene un aumento en MW y un aumento también en PDI.

Temperatura °C	Presión kg/cm ²	MN	MW	PDI	Fb
78.9	2.58	9917	159769	16.11	0.66
76	3	11241	226598	20.15	0.66
74	4	12863	308997	24.04	0.68
72	5	14711	440509	29.94	0.70

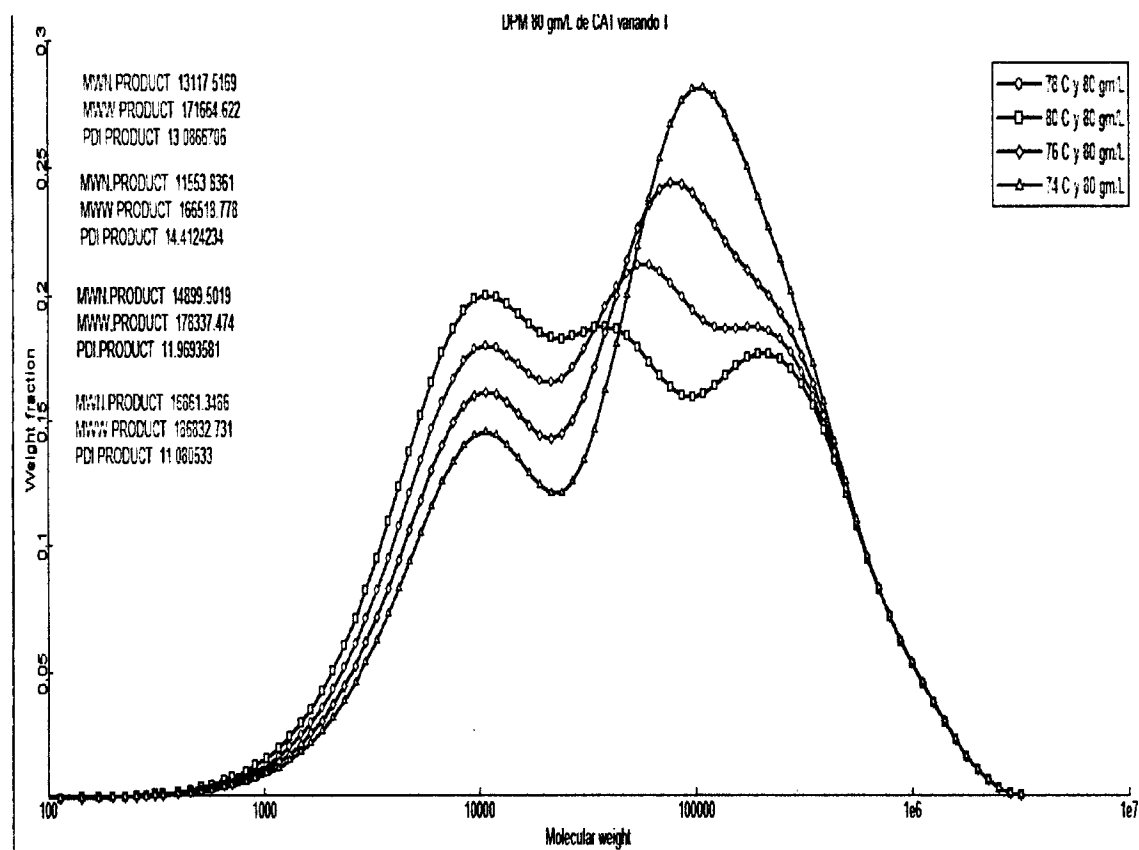
Efecto de disminuir la presión y aumentar la temperatura en el CSTR 2



El efecto de disminuir la presión y aumentar la temperatura en el CSTR 2, es muy similar al efecto en el que sólo se aumenta la temperatura, a excepción que en este caso se presenta una tercera moda.

Temperatura °C	Presión kg/cm ²	MN	MW	PDI	Fb
78.9	2.58	9917	159769	16.11	0.66
80	2	9082	135330	14.89	0.65
82	1.5	8052	105393	13.06	0.64
84	1.4	7340	86223	11.74	0.64

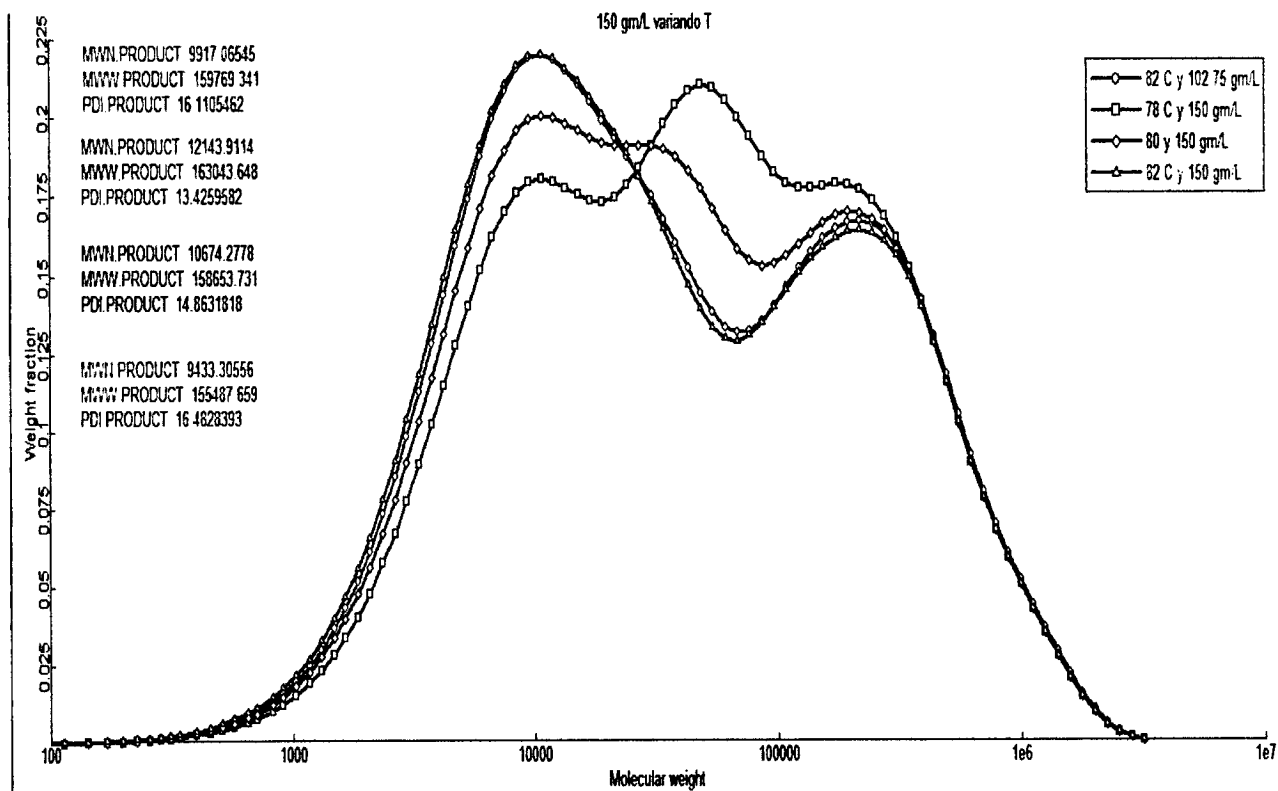
Efecto de disminuir la concentración de catalizador de 102.75 gm/L a 80 gm/L en el CSTR 1



En este ejercicio se mantuvieron constantes la temperatura, la presión y el flujo de H₂, disminuyéndose la concentración de catalizador de 102.5 gm/L. En la gráfica se observa que la disminución de temperatura y la disminución de la concentración de catalizador en el CSTR 1, dan como resultado una menor cantidad de cadenas de bajo PM y propicia la obtención de más cadenas de alto PM en el CSTR 2.

Temperatura °C	MN	MW	PDI	Fb
74	9917	159769	16.11	0.66
76	9082	135330	14.89	0.66
78	8052	105393	13.06	0.66
80	7340	86223	11.74	0.66

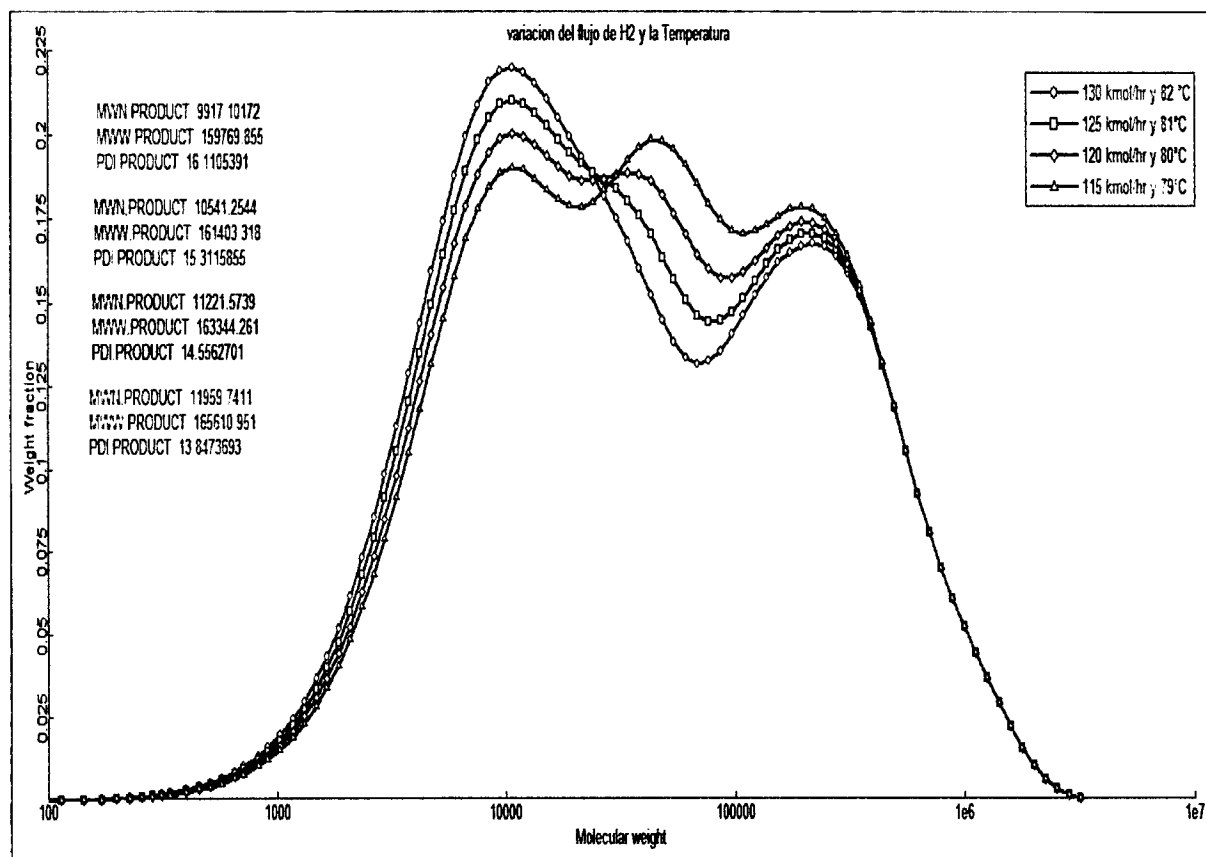
Efecto de variar la temperatura con una concentración de catalizador mayor de 102.75 gm/L a 150 gm/L en el CSTR 1



Temperatura °C	MN	MW	PDI	Fb
78	9917	159769	16.11	0.66
80	10674	158653	14.86	0.66
82	9433	155487	16.48	0.66

En este ejercicio se manipulo la concentración de catalizador aumentándola de 102.75 gm/L a 150 gm/L con una variación de temperatura de 78 °C a 82 °C. La presión y el flujo de H₂ se mantuvieron constantes. La grafica muestra, que para una temperatura de 78 °C y una concentración de 150 gm/L, se propicia la propagación de especies de PM en el intervalo de 1000 a 10000, observándose un tercer pico en 8000. Para una temperatura de 80 °C y 150 gm/L se aumentan las especies de bajo PM, presentándose el pico intermedio en 8000 pero menos pronunciado que en el primer caso.

Efecto de variar la concentración de H₂ y la temperatura en el CSTR 1



En este ejercicio se varió el flujo de H₂ y se disminuyó la temperatura, manteniéndose constante la presión y la concentración de catalizador alimentada al CSTR 1. El efecto de variar el flujo de H₂ al disminuir la temperatura, aumenta la producción de especies de PM entre 10,000 y 100,000, disminuyendo la PDI del producto y aumentando el MW y MN.

Temperatura °C	MN	MW	PDI	Fb
82	9917	159769	16.11	0.66
81	10541	161403	15.31	0.66
80	11221	163344	14.55	0.66

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

De los ejercicios realizados en el simulador se puede concluir que las respuestas observadas reproducen el comportamiento esperado por un análisis ingenieril de la operación. De esta manera podemos variar los parámetros de la operación, establecer los parámetros más sensibles con base en los resultados observados y desarrollar una estrategia de operación que permita la optimización de la operación del proceso.

Las gráficas nos muestran que ligeras variaciones de los parámetros (*temperatura, presión, flujo de H₂, concentración de catalizador*) pueden ocasionar variaciones importantes en el producto final, por lo que es necesario plantear estrategias avanzadas de control para minimizar estas variaciones.

Se sugiere el empleo de este modelo para las siguientes aplicaciones:

- 1) La simulación de procesos permite explorar las posibilidades de acción ante cambios programados como imprevistos.
- 2) Este modelo permite diseñar las operaciones óptimas que minimicen la cantidad de producto fuera de especificación durante los cambios de grado, es decir, el desarrollo de estrategias para cambio de grado.
- 3) Con el uso del simulador se pueden conocer con más profundidad los fenómenos que regulan la calidad del producto. Se pueden encontrar las condiciones de operación más adecuadas para obtener un producto con determinada distribución de peso molecular. Es posible, por ejemplo, ampliar o reducir la amplitud de la distribución de pesos moleculares y modificar su forma, mediante el ajuste del parámetro de producción F_b , flujos de hidrógeno en ambos reactores, etc.
- 4) La utilización de este modelo conectado en línea con el sistema de control distribuido permitirá ver la potencialidad de tener un estimado en tiempo real de variables críticas del proceso, como son: índice de fluidez (MFI) y distribuciones de peso molecular.

- 5) El modelo se puede perfeccionar con el empleo de mayor información de planta y de laboratorio, con el fin de tener predicciones cuantitativas. En el laboratorio es posible obtener información cinética experimental, ya que es posible variar con mayor facilidad condiciones de operación tales como: temperatura, presión, concentraciones de comonomero, catalizador o agente de transferencia.

7. APENDICE

condiciones de operación y composiciones de las corrientes de entrada

Corriente	1-A		1-B		2CM-A		2CM-B
Componente	kmol/hr	Componente	kmol/hr	Componente	mas-frac	Componente	mas-frac
ETILENO	2502	ETILENO	2596	ETILENO	0	ETILENO	0
CM-1	0	CM-1	0	CM-1	1	CM-1	0
S-1	0	S-1	0	S-1	0	S-1	1
E-10	130	E-10	10.43	E-10	0	E-10	0
N2	0	N2	0	N2	0	N2	0
PE	0	PE	0	PE	0	PE	0
CAT	0	CAT	0	CAT	0	CAT	0
Total	2632	total	2606.43	Vol. total	66.1 l/hr	Vol. total	50.9 l/hr
temperatura	25 °C	temperatura	25 °C	temperatura	25 °C	temperatura	25 °C
Presión	15 kg/cm ²	presión	15 kg/cm ²	presión	20 kg/cm ²	presión	20 kg/cm ²
Corriente	4SOL-A		4SOL-B		5CL-A		5CL-B
Componente	mas-frac	Componente	mas-frac	Componente	mas-conc	Componente	mas-frac
ETILENO		0 ETILENO		0 ETILENO		0 ETILENO	0
CM-1		0 CM-1		0 CM-1		0 CM-1	0
S-1		1 S-1		1 S-1		0 S-1	1
E-10		0 E-10		0 E-10		0 E-10	0
N2		0 N2		0 N2		0 N2	0
PE		0 PE		0 PE		0 PE	0
CAT		0 CAT		0 CAT	102.75 gm/l	CAT	0
Total	12943 kg/hr	total	0.012593 kg/hr	total	14 kg/hr	Total	12 kg/hr
temperatura	25 °C	temperatura	25 °C	temperatura	25 °C	temperatura	25 °C
Presión	14 kg/cm ²	presión	14 kg/cm ²	presión	11 kg/cm ²	presión	11 kg/cm ²
Corriente	6CS-A		9-A		9-B		21-A
Componente	mas-conc	Componente	mole-frac	Componente	mol-frac	Componente	mass-flow
ETILENO		0 ETILENO		0.151 ETILENO		0.525 ETILENO	6
CM-1		0 CM-1		0.001 CM-1		0.017 CM-1	0
S-1		0 S-1		0.130 S-1		0.288 S-1	580
E-10		0 E-10		0.653 E-10		0.155 E-10	0.000
N2		0 N2		0.030 N2		0.015 N2	0.000
PE		0 PE		0 PE		0.000 PE	0.000
CAT	2.471 gm/l	CAT		0.000 CAT		0.000 CAT	0.000
Total	105.4 kg/hr	total	38336 kg/hr	total	1924.77 kg/hr	Total	586 kg/hr
temperatura	25 °C	temperatura	79 °C	temperatura	79 °C	temperatura	20 °C
Presión	14 kg/cm ²	presión	10 kg/cm ²	presión	10 kg/cm ²	Presión	10 kg/cm ²
Componente	21-B						
	mass-flow						
ETILENO		6					
CM-1		0					
S-1		580					
E-10		0.000					
N2		0.000					
PE		0.000					

CAT	0.000
Total	586 kg/hr
temperatura	20 °C
Presión	10 kg/cm ²

condiciones de operación bloques de proceso Aspen Plus

Bloque	CSTR-1	bloque	CSTR-2	bloque	Flash-1	bloque	Flash-2
Temperatura	82 °C	temperatura	78.9 °C	temperatura	78 °C	heat duty	0 Mmkcal/hr
Presión	10.01 kg/cm ²	presión	2.58 kg/cm ²	presión	10.01 kg/cm ²	presión	0 kg/cm ²
Fases	Líquido-vapor	fases	líquido-vapor	fases	líquido-vapor	fases	líquido-vapor
Volumen	135 m ³	volumen	135 m ³				
Bloque	Flash-3	bloque	Flash-4	bloque	Flash-5	bloque	Flash-6
Temperatura	65 °C	temperatura	65 °C	temperatura	20 °C	temperatura	16 °C
Presión	0.7 kg/cm ²	presión	0.7 kg/cm ²	presión	0.5 kg/cm ²	presión	9.5 kg/cm ²
Fases	Líquido-vapor	fases	líquido-vapor	fases	líquido-vapor	fases	líquido-vapor
Bloque	Flash-7	bloque	Flash-8	bloque	Flash-9	bloque	Flash-10
heat duty	0 Mmkcal/hr	temperatura	16 °C	temperatura	65 °C	frac-vapor	0.98
Presión	0 kg/cm ²	presión	9.5 kg/cm ²	presión	0.7 kg/cm ²	presión	0.7 kg/cm ²
Fases	Líquido-vapor	fases	líquido-vapor	fases	líquido-vapor	fases	líquido-vapor
Bloque	Flash-11	bloque	compresor-1	bloque	compresor-2	bloque	bomba 1
Temperatura	20 °C	type	Isentropic	type	isentropic	model	pump
Presión	0.5 kg/cm ²	brake HP	520 KW	brake HP	520 KW	discharge pressure	12 kg/cm ²
Fases	Líquido-vapor						
Bloque	bomba 2	bloque	bomba 3	bloque	bomba 4		
Model	Pump	model	Puma	model	pump		
discharge pressure	12 kg/cm ²	discharge pressure	12 kg/cm ²	discharge pressure	13.4 kg/cm ²		

Cinética de polimerización

Component ID	Type	Component name	Formula
ETILENO	CONV	ETHYLENE	C2H4
CM-1	CONV	1-BUTENE	C4H8-1
S-1	CONV	N-HEXANE	C6H14-1
E-10	CONV	HYDROGEN	H2
N2	CONV	NITROGEN	N2
E-SEG	SEGMENT	ETHYLENE-R	C2H4-R
B-SEG	SEGMENT	1-BUTENE-R	C4H8-R-1
PE	POLYMER	HIGH-DENSITY-POLY(ETHYLENE)	HDPE
CAT	CONV	TITANIUM-TETRACHLORIDE	TICL4

Species /polymer/PE

Monomers etileno Cm-1 goes to E-seg B-seg

Catalyst/ Cat

Hydrogens/E-10

Reactions

N ₀	Reaction	reactants	Products	Site n ₀	k ₀	Ea(cal/mol)	Order
1	Act-spon (1)	Cps (cat)	P ₀	1	1	500	1
2	Act-spon (2)	Cps (cat)	P ₀	2	1	500	1
3	Act-spon (3)	Cps (cat)	P ₀	3	1	500	1
4	Chain-ini(1)	P ₀ + etileno	P ₁ (E-seg)	1	1728	1000	1
5	Chain-ini(1)	P ₀ + Cm-1	P ₁ (B-seg)	1	20.736	1000	1
6	Chain-ini(2)	P ₀ + etileno	P ₁ (E-seg)	2	1814.4	1000	1
7	Chain-ini(2)	P ₀ + Cm-1	P ₁ (B-seg)	2	21.7728	1000	1
8	Chain-ini(3)	P ₀ + etileno	P ₁ (E-seg)	3	777.6	1000	1
9	Chain-ini(3)	P ₀ + Cm-1	P ₁ (B-seg)	3	9.3312	1000	1
10	Propagation(1)	P _n [etileno] + etileno	P _{n+1} [etileno]	1	1728	35000	1
11	Propagation(1)	P _n [etileno] + Cm-1	P _{n+1} [Cm-1]	1	164.16	35000	1
12	Propagation(1)	P _n [Cm-1] + etileno	P _{n+1} [etileno]	1	103.68	35000	1
13	Propagation(1)	P _n [Cm-1] + Cm-1	P _{n+1} [Cm-1]	1	20.736	35000	1
14	Propagation(2)	P _n [etileno] + etileno	P _{n+1} [etileno]	2	1814.4	1000	1
15	Propagation(2)	P _n [etileno] + Cm-1	P _{n+1} [Cm-1]	2	172.368	1000	1
16	Propagation(2)	P _n [Cm-1] + etileno	P _{n+1} [etileno]	2	108.864	1000	1
17	Propagation(2)	P _n [Cm-1] + Cm-1	P _{n+1} [Cm-1]	2	21.7728	1000	1

18	Propagation(3)	$P_n[\text{etileno}] + \text{etileno}$	$P_{n+1}[\text{etileno}]$	3	777.6	1000	1
19	Propagation(3)	$P_n[\text{etileno}] + \text{Cm-1}$	$P_{n+1}[\text{Cm-1}]$	3	73.872	1000	1
20	Propagation(3)	$P_n[\text{Cm-1}] + \text{etileno}$	$P_{n+1}[\text{etileno}]$	3	46.656	1000	1
21	Propagation(3)	$P_n[\text{Cm-1}] + \text{Cm-1}$	$P_{n+1}[\text{Cm-1}]$	3	9.3312	1000	1
22	Chat-H ₂ (1)	$P_n[\text{etileno}] + \text{E-10}$	$D_n + P_0$	1	7	40000	0.5
23	Chat-H ₂ (1)	$P_n[\text{etileno}] + \text{E-10}$	$D_n + P_0$	1	7	40000	0.5
24	Chat-H ₂ (2)	$P_n[\text{etileno}] + \text{E-10}$	$D_n + P_0$	2	8.5	30000	1
25	Chat-H ₂ (2)	$P_n[\text{Cm-1}] + \text{E-10}$	$D_n + P_0$	2	8.5	30000	1
26	Chat-H ₂ (3)	$P_n[\text{etileno}] + \text{E-10}$	$D_n + P_0$	3	1	10000	1
27	Chat-H ₂ (3)	$P_n[\text{Cm-1}] + \text{E-10}$	$D_n + P_0$	3	1	10000	1
28	Chat-spon(1)	$P_n[\text{etileno}]$	$D_n + P_0$	1	0	1000	1
29	Chat-spon(1)	$P_n[\text{Cm-1}]$	$D_n + P_0$	1	0	1000	1
30	Chat-spon(2)	$P_n[\text{etileno}]$	$D_n + P_0$	2	0	1000	1
31	Chat-spon(2)	$P_n[\text{Cm-1}]$	$D_n + P_0$	2	0	1000	1
32	Chat-spon(3)	$P_n[\text{etileno}]$	$D_n + P_0$	3	0	1000	1
33	Chat-spon(3)	$P_n[\text{Cm-1}]$	$D_n + P_0$	3	0	1000	1
34	Deact-spon(1)	$P_0/P_n[\text{M1}]$	$\text{Cds}[+D_n]$	1	$1e^{-5}$	10000	1
35	Deact-spon(2)	$P_0/P_n[\text{M1}]$	$\text{Cds}[+D_n]$	2	$1e^{-5}$	10000	1
36	Deact-spon(3)	$P_0/P_n[\text{M1}]$	$\text{Cds}[+D_n]$	3	$1e^{-5}$	10000	1
37	Fsinh-H ₂ (1)	$P_0 + \text{E-10}$	Cis	1	700	3000	1
38	Fsinh-H ₂ (2)	$P_0 + \text{E-10}$	Cis	2	700	3000	1
39	Fsinh-H ₂ (3)	$P_0 + \text{E-10}$	Cis	3	700	3000	1
40	Rsinh-H ₂ (1)	Cis	$P_0 + \text{E-10}$	1	0.3	3000	1
41	Rsinh-H ₂ (2)	Cis	$P_0 + \text{E-10}$	2	0.3	3000	1
42	Rsinh-H ₂ (3)	Cis	$P_0 + \text{E-10}$	3	0.3	3000	1

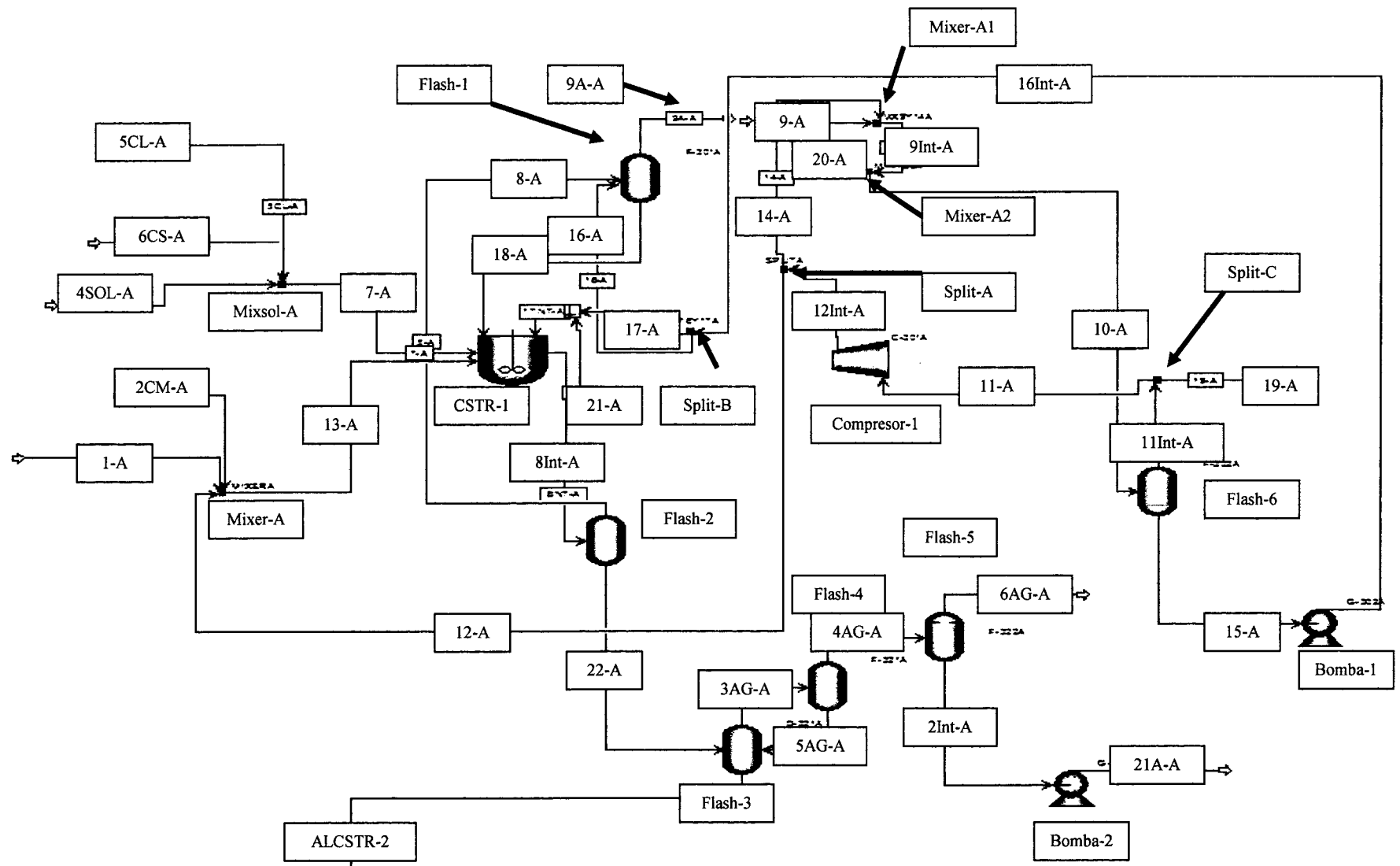


Diagrama de flujo de proceso en Aspen Plus para el CSTR 1

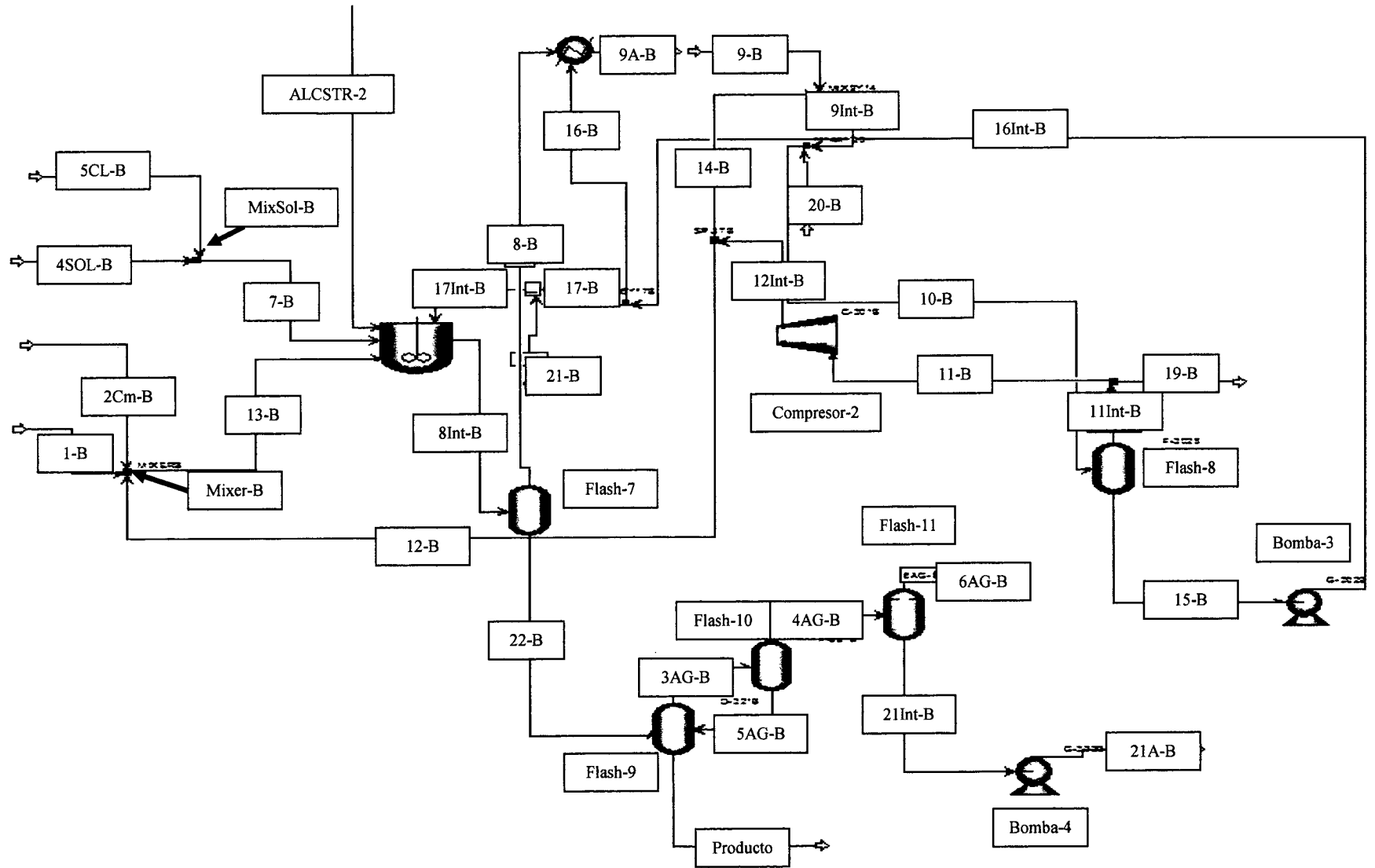


Diagrama de flujo de proceso en Aspen Plus para el CSTR 2

8. REFERENCIAS

1. Neeraj P. Khare, Kevin C. Seavey, and Y.A. Liu. Steady-State and Dynamic Modeling of Commercial Slurry High-Density Polyethylene (HDPE) Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 5601-5618.
2. Scheirs, J; Evens, G. Polyethylene (High-Density Preparation). *In Polymeric Materials Encyclopedia*; Salamone, J, C; Ed; CRC Press: Boca Raton, FL, 1996; p 5965.
3. Peacock, A. J. Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications, Marcel Dekker: New York, 2000.
4. Xie, T; McCauley, K. B; Hsu, J. C. C; Bacon, D. W. Gas-Phase Ethylene Polymerization: Production Processes, Polymer Properties, and Reactor Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, 33, 449.
5. Chau-Chyun Chen, An Industry Perspective on Polymer Process Modeling. Aspen Technology
6. Yan, R; Xu, X; Khare, J; Liu, Y. A; Chen, C.-C. Modeling of a Commercial Slurry HDPE Process Using Polymers Plus. *In Proceedings of AspenWorld China 2000*, Aspen Technology; Cambridge, MA, 2000; p 79.
7. Jackson, C; D. L. Phipps, Jr; T. L. Mock, and D. Denholm, "Use of simulation in the Design and Analysis of the Polybutylene Terephthalate Polymerization Process", paper presented at the AIChE Annual Meeting, Chicago, IL; 1990.
8. Ko, G.H.; M. Osias, D.A. Tremblay, M. D. Barrera, and C.-C. Chen, "Process Simulation in Polymer Manufacturing," *Computers & Chemical Engineering*, 16, S481-S490 (1992).

9. Ashuraj Sirohi. "Investigation of Grade Transition Strategies for a Gas-Phase HDPE/LLDPE plant using Polymers Plus with Aspen Custom Modeler". Aspen Technology, Inc. Cambridge, MA. 2002.

10. Law A.M., Kelton W.D., 1991, "Simulation Modeling & Analysis", Second Edition, McGraw-Hill, New York.

11. Principles of Polymerization, 4th Ed., George Odian, John Wiley and Sons, New York, 2004.

12. Ziegler-Natta Catalysts for Olefin Polymerizations, Kazuo Soga, Takeshi Shiono, Prog. Polym. Sci., 22, 1503-1546, 1997.

13. Franks R.G.E., 1972, "Modeling and Simulation in Chemical Engineering", John Wiley & Sons, New York.

14. Bequette B.W., 1998, "Process Dynamics – Modeling, Analysis and Simulation", Prentice Hall, New Jersey.

15. Luyben W.L., 1990, "Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineers Second Edition", McGraw-Hill, New York.