



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# Análisis del mezclado en un reactor de polimerización de etileno

David Alejandro Soto Gómez

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía  
Medellín, Colombia  
2013



# Análisis del mezclado en un reactor de polimerización de etileno

David Alejandro Soto Gómez

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ingeniería - Ingeniería Química**

Director:  
Alejandro Molina

Línea de Investigación:  
Flujos reactivos  
Grupo de Investigación:  
Bioprocesos y Flujos reactivos

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía  
Medellín, Colombia  
2013



# Dedicatoria

*A mi padre y a mi madre. A  
mis hermanos y hermana. A mi  
esposa.*



# Agradecimientos

Al profesor Alejandro Molina por darme la oportunidad de hacer parte de este proyecto y por compartir sus conocimientos.

Al Instituto Colombiano del Petróleo ICP-Ecopetrol por la financiación de este proyecto en el marco del Convenio de Cooperación Tecnológica No. 003.

A la Facultad de Minas por la Beca de Exención de Derechos Académicos de Posgrado, otorgada durante el semestre 2012-1.

Al grupo de Bioprocesos y Flujos reactivos por su aportes y comentarios a lo largo de este proceso de investigación.

A mis padres Misael y Alicia, mis hermanos Hernán, Fernando, Daniel y mi hermana Isabel por todo su apoyo que me han brindado siempre. A mi esposa Joisi por su paciencia.



## Resumen

Se estudió el efecto de cambios en el volumen del reactor y en la intensidad de mezcla entre iniciador y monómero en algunas propiedades asociadas con el polietileno de baja densidad. Para esto se llevaron a cabo simulaciones numéricas del reactor autoclave que opera a 1257 atm y una temperatura inicial de 323.15 K. Se desarrolló un modelo de flujo pistón (PFR) para el reactor autoclave con un mecanismo de polimerización simple que permitió predecir algunas propiedades del polímero, entre ellas la polidispersidad. El modelo PRF se verificó con los resultados reportados en la literatura. También se desarrolló un modelo del reactor autoclave mediante dinámica de fluidos computacional (CFD). En una primera simulación CFD se analizó la reacción de descomposición del iniciador y la reacción de iniciación del polímero, y se encontró que a altas temperaturas, el iniciador se descompone rápidamente, produciendo una molécula activa de iniciador la cual rápidamente se mezcla con el monómero produciendo el primer radical polimérico. Una siguiente simulación CFD estudió el efecto de variaciones en el volumen del reactor (uno de 0.411 m<sup>3</sup> y otro de 0.384 m<sup>3</sup>). Además se varió la velocidad de agitación (entre 350 RPM y 700 RPM). Se utilizó la técnica de múltiples marcos de referencia (MRF) para simular el movimiento de las aspas. El dominio computacional se discretizó con mallas del orden de 418000 y 460000 celdas hexaédricas para el reactor de menor y mayor volumen respectivamente. La mezcla en el reactor autoclave se caracterizó mediante la distribución de tiempos de residencia (DTR) a partir de las simulaciones CFD en estado transitorio. Se encontró que el comportamiento del reactor tiene características tanto de un reactor PFR y un CSTR. Para un modelo de n-tanques en serie, se encontró que el reactor autoclave se puede modelar mediante 4 o 5 reactores CSTR en serie. Se realizó un análisis variando el tiempo de residencia promedio ( $\tau_m$ ), en  $\pm 11.5\%$  para el reactor tubular con el modelo PFR el cual muestra importantes variaciones en el perfil de polidispersidad. Se encontró que el perfil de la polidispersidad es menor para el reactor de menor volumen y que la varianza de la DTR es mayor para el reactor de mayor volumen. Estos dos problemas en el mezclado tienden a deteriorar la calidad del polímero.

**Palabras clave:** Polimerización, etileno, dinámica de fluidos computacional, distribución de tiempo de residencia, polidispersidad, reactor autoclave.



## Abstract

This study sought to understand how some properties of low density polyethylene are affected by changes in the volume of the reactor and of mixture between initiator and monomer in an autoclave reactor. For this purpose, different numerical simulations were performed of the autoclave reactor that operates at 1257 atm and an initial temperature of 323.15 K. A model of a plug flow reactor (PFR) was developed for the polymerization autoclave reactor with a simple mechanism able to predict some polymer properties including polydispersity. The PFR model was verified with the results reported in the literature. To understand mixing, a computational fluid dynamics model was also developed. An initial CFD simulation analyzed the initiator decomposition reaction and the initiation reaction of the polymer. The CFD simulation showed that the initiator decomposes rapidly, producing an active molecule of initiator that is rapidly mixed with the monomer to produce the first polymeric radical. A second CFD simulation studied the effect of variations in the volume of the reactor (one of 0411 m<sup>3</sup> and another of 0.384m<sup>3</sup>) and stirring rate (between 350 RPM and 700 RPM). The multiple reference frames (MRF) technique was used to simulate the movement of the blades. The computational domain was discretized with meshes of about 418000 and 460000 hexaedral cells the small and large reactor volume respectively. The mixture in the autoclave reactor was characterized by the residence time distribution (RTD) from transients CFD simulations suggested that the reactor behavior has features of both CSTR and a PFR. For a model of n-tanks in series, it was found that the autoclave reactor can be modeled by 4 or 5 CSTR reactors in series. Varying the mean residence time ( $\tau_m$ ) in  $\pm 11.5\%$  in the PFR model shows that the polydispersity profile has important variations along the reactor. It was found that the polydispersity profile is lower for the reactor of small volume and the variance of the DTR is greater for the reactor of large volume. These two problems in mixing tend to deteriorate polymer quality.

**Keywords:** Polimerization, ethylene, computational fluid dynamics, residence times distributions, polydispersity, autoclave reactor.

# Contenido

<b>Agradecimientos</b>	<b>vii</b>
<b>Resumen</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Tablas</b>	<b>xiii</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>xiv</b>
<b>Lista de símbolos</b>	<b>xvii</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Definición del problema . . . . .	1
1.2. Justificación . . . . .	2
1.3. Estado del arte . . . . .	2
1.3.1. Simulación de reactores de polimerización de etileno . . . . .	2
1.3.2. Mecanismos de reacción en la polimerización de etileno . . . . .	4
1.3.3. Distribución de tiempos de residencia en CFD . . . . .	4
1.4. Objetivos . . . . .	5
1.4.1. Objetivo general . . . . .	5
1.4.2. Objetivos específicos . . . . .	5
<b>2. Metodología</b>	<b>6</b>
2.1. Modelos utilizados en CFD . . . . .	6
2.1.1. Ecuaciones de conservación . . . . .	6
2.1.2. Ecuación de transporte de especies . . . . .	8
2.1.3. Modelo de turbulencia $k-\epsilon$ . . . . .	9
2.1.4. Múltiple Marcos de referencia . . . . .	11
2.2. Reactor . . . . .	11
2.3. Geometría y mallado . . . . .	13
2.3.1. Propiedades físicas . . . . .	15
2.3.2. Condiciones de frontera y discretización . . . . .	17
2.3.3. Independencia de tamaño de malla . . . . .	20

---

2.4. Modelo para la polimerización de etileno . . . . .	23
2.4.1. Mecanismo cinético . . . . .	23
2.4.2. Método de los momentos . . . . .	24
2.5. Verificación del modelo de reactor tubular de polimerización de etileno . . .	26
2.6. Ajuste modelo cinético reactor industrial . . . . .	29
2.7. Distribución de tiempos de residencia, DTR . . . . .	30
<b>3. Análisis y resultados</b>	<b>33</b>
3.1. Verificación del modelo reactor PFR . . . . .	33
3.2. Ajuste modelo cinético reactor industrial . . . . .	36
3.3. Simulación PFR del reactor industrial . . . . .	37
3.4. Simulación en CFD del reactor industrial . . . . .	39
3.5. Distribución de tiempos de residencia . . . . .	44
3.6. Efecto de la variación en el tiempo residencia en el desempeño del reactor tubular. . . . .	48
<b>4. Conclusiones</b>	<b>50</b>
<b>A. Anexo: Mecanismos de polimerización de etileno</b>	<b>51</b>
A.1. Mecanismo de polimerización de etileno. Adaptado de Tsai y Fox (1996) . .	51
A.2. Mecanismo de polimerización de etileno. Adaptado de Ray et al. (1997) . . .	53
A.3. Mecanismo de polimerización de etileno. Adaptado de Fox y Kolhapure (1999)	54
A.4. Mecanismo de polimerización de etileno. Adaptado de Ray et al. (2005) . . .	55
<b>Bibliografía</b>	<b>56</b>

# Lista de Tablas

2-1. Parámetros del modelo de turbulencia $k-\epsilon$ estándar . . . . .	11
2-2. Condiciones de operación del reactor autoclave . . . . .	14
2-3. Casos de simulación CFD reactor autoclave . . . . .	14
2-4. Criterios de calidad de la malla . . . . .	15
2-5. Condiciones de frontera de las simulaciones CFD . . . . .	20
2-6. Esquemas de discretización . . . . .	21
2-7. Mecanismo de polimerización de etileno. Adaptado de Tsai y Fox [1] . . . . .	24
2-8. Mecanismo simplificado de polimerización de etileno. Adaptado de Zhou et al. [2].	25
2-9. Constantes cinéticas para reactor tubular. Adaptado de Zhou et al. [2] . . . . .	25
2-10. Condiciones de operación del reactor tubular utilizado para verificar el modelo del reactor PFR . . . . .	26
2-11. Propiedades físicas fase gaseosa, Zhou et al. [2] . . . . .	27
2-12. Condiciones iniciales para el sistema de ecuaciones para el reactor PFR. . . . .	29
3-1. Parámetros cinéticos ajustados . . . . .	36
3-2. Resultados de la DTR para dos volúmenes de reactor y velocidades de agi- tación de 350 RPM y 700 RPM. La Tabla <b>2-3</b> muestra en más detalle las distintas condiciones de cada caso. . . . .	48
A-1. Mecanismo de polimerización de etileno. Adaptado de Tsai y Fox [1] . . . . .	51
A-2. Constantes cinéticas mecanismo de polimerización. Adaptado de Tsai y Fox [1]	52
A-3. Mecanismo de polimerización de etileno. Adaptado de Ray et al. [3] . . . . .	53
A-4. Constantes cinéticas mecanismo de polimerización. Adaptado de Ray et al. [3]	53
A-5. Mecanismo de polimerización de etileno. Adaptado de Fox y Kolhapure [4] . . . . .	54
A-6. Constantes cinéticas mecanismo de polimerización. Adaptado de Fox y Kol- hapure [4] . . . . .	54
A-7. Mecanismo de polimerización de etileno. Adaptado de Ray et al. [5] . . . . .	55
A-8. Constantes cinéticas mecanismo de polimerización. Adaptado de Ray et al. [5]	55

# Lista de Figuras

2-1.	Marco de referencia estacionario y en movimiento. Adaptado de [6]. . . . .	12
2-2.	Esquema de la cámara de reacción. <b>a.</b> características principales del reactor, vista isométrica. <b>b.</b> vista superior. . . . .	13
2-3.	<b>a.</b> Malla reactor completo. <b>b.</b> Detalle malla en zona tope. . . . .	16
2-4.	<b>a.</b> Detalle de celda que representa un inyector o un orificio. <b>b.</b> Celda que representa un inyector. . . . .	17
2-5.	Diagramas de fases del etileno. <b>a.</b> diagrama $pT$ . <b>b.</b> diagrama $pV$ . [7], validado con datos de [8] . . . . .	18
2-6.	Variación de la densidad del etileno con la presión diferentes temperaturas: 325 K Jahangiri et al. [9], 400 y 600 K Orbey et al. [8] . . . . .	19
2-7.	Comparación de simulaciones en estado transitorio para dos tamaños de paso en el tiempo. . . . .	21
2-8.	Análisis de independencia de tamaño de malla en estado estacionario para velocidad promedio en diferentes radios. En <b>a.</b> Se muestra para un plano en la mitad de la zona tope ( $y = 3.4036$ m). En <b>b.</b> para un plano en la mitad de la zona media ( $y = 1.6256$ m). . . . .	22
2-9.	Análisis de independencia de tamaño de malla en estado transitorio para la concentración a la salida de trazador. . . . .	22
2-10.	Perfiles de concentración del trazador. En <b>a.</b> se muestra el perfil de inyección del impulso en la entrada del reactor, en <b>b.</b> se muestra el perfil de respuesta al impulso a la salida del reactor. . . . .	31
2-11.	Perfiles de concentración del trazador. En <b>a.</b> se muestra el perfil de inyección del escalón a la entrada del reactor, en <b>b.</b> se muestra el perfil de respuesta al escalón a la salida del reactor. . . . .	32
3-1.	Verificación del modelo cinético donde se compara el resultado de este trabajo con el reportado en [2]. En <b>a.</b> se muestra el perfil axial de fracción másica de iniciador. En <b>b.</b> perfil axial de temperatura. . . . .	35
3-2.	Verificación del modelo PFR donde se compara el resultado de este trabajo con el reportado en [2]. En <b>a.</b> se muestra el perfil axial de conversión de monómero. En <b>b.</b> perfil axial de polidispersidad. . . . .	35

<b>3-3.</b> En <b>a.</b> Perfiles axiales de velocidad de reacción para el reactor con el modelo PFR. En <b>b.</b> Perfil del peso molecular en masa para el modelo PFR. . . . .	36
<b>3-4.</b> Perfiles de concentración de iniciador para la curva con los parámetros cinéticos iniciales y la curva con los parámetros ajustados. . . . .	37
<b>3-5.</b> Perfiles axiales según modelo PFR con cinética ajustada para el reactor tubular industrial. <b>a.</b> concentración de iniciador. <b>b.</b> temperatura. . . . .	38
<b>3-6.</b> Perfiles axiales según modelo PFR con cinética ajustada para el reactor tubular industrial. <b>a.</b> conversión de monómero. <b>b.</b> polidispersidad. . . . .	39
<b>3-7.</b> Peso molecular en número para el modelo PFR para el reactor tubular industrial. 40	
<b>3-8.</b> Contornos de concentración de iniciador. <b>a.</b> Contornos a lo largo del reactor ( $z = 0$ ). <b>b.</b> detalle en la zona tope del reactor. . . . .	41
<b>3-9.</b> Contornos de concentración de $R$ (el cual representa el polímero vivo en el reactor). <b>a.</b> A lo largo de un plano axial. <b>b.</b> En la zona tope. <b>c.</b> En la zona fondo. . . . .	42
<b>3-10.</b> Contornos de concentración de $R$ en la zona donde se inyecta el iniciador en la zona tope. . . . .	42
<b>3-11.</b> Contornos de velocidad para una agitación de 350 RPM. En <b>a.</b> se muestran en un plano axial ( $z = 0$ ) a lo largo reactor. En <b>b.</b> se muestran en detalle en la zona tope del reactor. . . . .	43
<b>3-12.</b> Contornos de velocidad sobre las aspas del reactor en la zona tope. En <b>a.</b> para el Caso I que tiene una velocidad de agitación de 350 RPM. En <b>b.</b> para el Caso II que tiene una velocidad de agitación de 700 RPM. . . . .	43
<b>3-13.</b> Vectores de velocidad sobre aspas en la zona tope del reactor para una agitación de 350 RPM. En <b>a.</b> cerca de donde se da la inyección de iniciador. En <b>b.</b> hacia la mitad de la zona tope. . . . .	44
<b>3-14.</b> Distribución de tiempos de residencia para un volumen de reactor mayor. En <b>a.</b> casos I y II. En <b>b.</b> casos I y III. Se comparan con la DTR para reactores ideales. . . . .	46
<b>3-15.</b> Distribución de tiempos de residencia para un volumen de reactor menor casos IV y V. Se comparan con la DTR para reactores ideales y con el caso I. . . .	46
<b>3-16.</b> Comparación de la DTR que se obtiene en CFD, con la DTR del modelo de n-tanques en serie. En <b>a.</b> para el caso del reactor con un volumen mayor (Caso I). En <b>b.</b> para el caso del reactor con un volumen menor (Caso IV). . . . .	47
<b>3-17.</b> Perfil de polidispersidad al variar el tiempo de residencia $\tau_m$ entre +11.5% y -11.5% para el reactor tubular de la Sección 2.5 . . . . .	49
<b>3-18.</b> Perfil de polidispersidad al variar el tiempo de residencia $\tau_m$ entre +11.5% y -11.5% para el reactor tubular industrial de la Sección 3.3 . . . . .	49

# Lista de símbolos

## Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad
$c$	Concentración	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$
$C$	Número de Courant	1
$C_p$	Capacidad calorífica	$\frac{\text{kJ}}{\text{kmol K}}$
$D_{i,m}$	Difusividad másica de la especie $i$	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
$D_t$	Difusividad turbulenta	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
$d_t$	Diámetro transversal	m
$E$	Energía	$\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$
$E$	Distribución de tiempos de residencia	$\frac{1}{\text{s}}$
$E_a$	Energía de activación	$\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$
$E$	Función de DTR	$\text{s}^{-1}$
$F_i$	Flujo molar de la especie $i$	$\frac{\text{kmol}}{\text{s}}$
$\vec{F}$	Fuerzas externas	$\frac{\text{N}}{\text{m}^3}$
$\vec{g}$	Aceleración de la gravedad	$\frac{\text{m}}{\text{s}^2}$
$h$	Entalpía	$\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$
$\vec{I}$	Tensor unitario	1
$\vec{J}$	Flujo másico	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ s}}$
$k$	Energía cinética turbulenta	$\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$
$k_t$	Conductividad térmica turbulenta	$\frac{\text{W}}{\text{m K}}$
$k_{ef}$	Conductividad térmica efectiva	$\frac{\text{W}}{\text{m K}}$
$L$	Longitud del reactor	m
$M$	Peso molecular	$\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$

Símbolo	Término	Unidad
$m$	Masa	kg
$\dot{m}$	Flujo de masa	$\frac{\text{kg}}{\text{s}}$
$n$	Cantidad de materia	kmol
$n$	Número de reactores en serie	1
$p$	Presión	Pa o atm
$Pr_t$	Número de Prandtl turbulento	1
$Q$	Calor	kJ
$q$	Flujo de calor	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$
$R$	Velocidad de reacción neta	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3\text{s}}$
$r_j$	Velocidad de reacción de la especie $j$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3\text{s}}$
$S$	Término fuente	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3\text{s}}$
$Sc_t$	Número de Schmidt turbulento	1
$T$	Temperatura	K
$t$	Tiempo	s
$\vec{u}$ o $\vec{v}$	Velocidad	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
$v_0$	Flujo volumétrico	$\frac{\text{m}^3}{\text{s}}$
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$x$	Número de monómeros en el polímero	1
$x_i$	Fracción molar	1
$\dot{W}$	Flujo de calor	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$
$Y_j$	Fracción másica	1
$Z_p$	Polidispersidad	1

## Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad
$\alpha_{ij}$	Coefficiente estequiométrico	1

Símbolo	Término	Unidad
$\beta$	Coefficiente de expansión térmica	$\frac{1}{\text{K}}$
$\lambda_i$	Momento $i$ de polímero vivo	
$\nabla$	Operador divergencia	1
$\epsilon$	Velocidad de disipación turbulenta	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}^3}$
$\phi_k$	Cantidad escalar	1
$\rho$	Densidad	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
$\sigma$	Varianza	1
$\sigma$	Número de Prandtl turbulento	1
$\bar{\tau}$	Tensor de esfuerzos	Pa
$\tau$	Tiempo de residencia	s
$\mu$	Viscosidad	Pa s
$\mu_i$	Momento $i$ de polímero muerto	
$\vec{\omega}$	Velocidad angular	$\frac{\text{rad}}{\text{s}}$

## Subíndices

Subíndice	Término
$ef$	efectiva
$m$	Masa
$m$	Media o promedio
$T$	Total
$t$	turbulento
$x$	Número de monómeros en el polímero
0	Estado de referencia

## Abreviaturas

---

<b>Abreviatura</b>	<b>Término</b>
<i>CFD</i>	Dinámica de fluido computacional
<i>CSTR</i>	Reactor de tanque agitado
<i>DTBP</i>	di- <i>tert</i> -butil peróxido
<i>DTR</i>	Distribución de tiempos de residencia
<i>MRF</i>	Múltiples marcos de referencia
<i>MWM</i>	Peso molecular promedio en masa
<i>NWM</i>	Peso molecular promedio en número
<i>RPM</i>	Revoluciones por minuto
<i>PFR</i>	Reactor de flujo pistón

# 1. Introducción

En esta sección se evidencia el problema del mezclado en los reactores de polimerización de etileno. Para esto se presenta la justificación y los objetivos de esta investigación, además el estado de arte referente a tres aspectos: simulación de reactores de polimerización, mecanismos de reacción y caracterización de la distribución de tiempos de residencia mediante herramientas computacionales.

## 1.1. Definición del problema

El polietileno de baja densidad (LDPE) es uno de los insumos más importantes en la industria petroquímica. Las propiedades químicas y físicas versátiles del LDPE hacen que éste tenga una gran cantidad de usos. Algunas de las aplicaciones del LPDE son bolsas y películas plásticas, tuberías y aislante. El LDPE se produce a partir de la polimerización vía radicales y la adición de moléculas de etileno. En la industria gran parte del LDPE se produce en procesos continuos en dos tipos de reactores a presiones altas para realizar la polimerización de etileno: el reactor tubular y el reactor autoclave agitado [10,11]. Otros procesos a bajas presiones incluye la polimerización de etileno en suspensión y reactores de lecho fluidizado [12,13].

En la polimerización del etileno en reactores autoclave se mezclan el monómero y un iniciador a presiones entre 1000 atm y 3000 atm y temperaturas entre 50°C y 350°C. Cuando el iniciador se activa, comienzan una serie de reacciones en cadena de adición de moléculas de etileno, lo cual hace crecer la molécula de polímero hasta que la reacción se detiene.

La polimerización del etileno en los reactores tipo autoclave es un proceso complejo en cuanto a la estabilidad del reactor y el control de las propiedades del polímero [14]. Además la polimerización de etileno es bastante sensible a dos variables: la temperatura y la intensidad del mezclado entre el iniciador y el monómero [1,11]. Ambas juegan un papel muy importante, ya que si hay problemas en el mezclado, se pueden formar puntos calientes a lo largo del reactor, lo que favorece la descomposición del etileno, disminuyendo el rendimiento (la conversión de etileno hacia polímero) del proceso. Por restricciones de seguridad, este valor varía entre el 10 % y el 15 %. Además, la descomposición del etileno es una reacción exotérmica, lo cual aumenta la temperatura del reactor y puede ocasionar problemas de *runaway* [15,16] o reacción descontrolada. Para controlar la temperatura se

inyecta iniciador y monómero frío en distintas secciones del reactor. Las propiedades finales del LDPE, como polidispersidad, opacidad y cristalinidad dependen en gran medida de la forma cómo se mezclan el iniciador y el monómero [14]. Finalmente, condiciones del reactor como la geometría, la ubicación de los inyectores y la intensidad de agitación también influyen en la mezcla iniciador/monómero. Con lo presentado anteriormente, esta investigación busca responder la siguientes pregunta:

- ¿Cómo cambios en la geometría y en las condiciones de operación del reactor afectan la fluido dinámica y el mezclado en el reactor?

## 1.2. Justificación

Para la fabricación de los múltiples productos que se obtienen a partir del LDPE, se requiere que el LDPE cumpla con ciertas características en sus propiedades físicas y químicas como opacidad, cristalinidad y polidispersidad. Estas propiedades dependen de condiciones de operación del reactor de polimerización, especialmente de la intensidad de mezcla entre iniciador y monómero la que a su vez depende de la geometría del reactor. Nuevos diseños de reactor, variaciones en las condiciones de operación o en el diseño de los mismos pueden afectar las características de mezclado. Mediante el uso de herramientas computacionales CFD se puede simular la fluidodinámica y entender el mezclado dentro del reactor de polimerización a partir de un análisis de distribución de tiempos de residencia. También se puede simular las reacciones de polimerización y mediante una vinculación con los resultados CFD, entender de qué forma cambios en la geometría del reactor afectan las propiedades del LDPE.

## 1.3. Estado del arte

### 1.3.1. Simulación de reactores de polimerización de etileno

En la literatura revisada se encontró artículos de los últimos 15 años en los que se desarrollaron modelos para mitigar los problemas de mezclado entre el monómero y el iniciador en reactores de polimerización de tipo tubular y autoclave [2–5, 17–20]. En particular se destacan los estudios de Kolhapure et al. [17] y Van Vliet et al. [19]. Los primeros utilizaron CFD para investigar el desempeño de un reactor tubular *multi-jet* en reacciones de polimerización de condensación. El análisis CFD permitió encontrar la distribución de temperaturas, concentraciones y patrones de flujo a lo largo del reactor que permitió a los autores encontrar regiones de recirculación cerca de la entrada del reactor que favorecían la formación de un polímero con alto peso molecular. Van Vliet et al. usaron *Large Eddy Simulation* (LES) combinada con una Función de Densidad Filtrada (FDF) para simular un reactor tubular

de LDPE con dos mezcladores estáticos, los cuales previenen la formación de puntos calientes estacionarios, evitan reacciones de terminación rápida e incrementan la longitud de las cadenas reduciendo la polidispersidad y el consumo de iniciador.

Fuera de los casos particulares mencionados en el párrafo anterior, se encontró que el grupo de investigación liderado por Ray de la Universidad de Wisconsin-Madison tiene múltiples publicaciones [3, 5, 20] sobre el tema de simulación CFD de reactores de autoclave de LDPE. En [3] los autores presentaron una introducción acerca de CFD y su aplicación al estudio del fenómeno del mezclado en reactores tipo autoclave y los modelos de mezclado más comúnmente utilizados en CFD en este momento. En las publicaciones más recientes [5, 20] Ray y colaboradores buscaron reducir el tiempo computacional de las simulaciones acoplando modelos de compartimientos y CFD para simular los efectos de mezclado.

Es tan importante la variable de mezclado en reactores y tanques agitados para las reacciones de polimerización que existen investigadores [2, 21, 22] en CFD que definieron una nueva rama especializada de CFD con el nombre de Computacional Fluid Mixing (CFM). Estos autores utilizan técnicas como *Multiple Rotating Frame* (MRF) y *sliding mesh* (SM) para simular la interacción entre el flujo reactivo y el agitador. En MFR se selecciona un volumen con una velocidad de giro predeterminada y se resuelven las ecuaciones de Navier-Stokes para un marco de referencia girando. La simulación en MRF es en estado estable. Por el contrario, en SM las mallas se desplazan, lo que implica una simulación en estado transitorio. Dada la mayor facilidad desde el punto de vista computacional del modelo MFR, éste es el que normalmente se aplica en la simulación de reactores de polimerización [2, 5, 20–22].

El mezclado es uno de los fenómenos más importantes en muchos sistemas reactivos ya que la forma en la cual los reactivos entran en contacto y se mezclan puede tener una gran influencia en la distribución final de productos [23]. Ray et al. [3] hacen una buena clasificación de modelos de mezclado considerando dos tipos de escalas en el mezclado: macromezclado y micromezclado. El micromezclado se refiere a una escala de orden molecular de interacción de reactivos, por el contrario el macromezclado estudia el flujo como zonas completas, por ejemplo las zonas de canalización y cortocircuito en un reactor [3]. Generalmente el modelo más popular para el macromezclado es el de compartimientos y no demanda una simulación por CFD [5, 20, 24]. Por otro lado, los modelos fenomenológicos para el micromezclado que se requieren en simulaciones CFD son más extensos y se emplean en la simulación de los reactores de polimerización [4, 19].

Otros autores importantes en el tema de mezclado en reactores químicos reconocen también otra escala de mezclado, el mesomezclado [25, 26] el cual comprende una escala mucho más grande que el micromezclado, pero mucho menor que la escala del reactor (macromezclado).

### 1.3.2. Mecanismos de reacción en la polimerización de etileno

Existe una diversidad de mecanismos que pueden ser utilizados en simulaciones CFD de reactores de polimerización tipo autoclaves y tubulares [2–5, 15, 19, 20, 27–29]. Estos mecanismos simplifican el proceso de polimerización y abarcan una cantidad de etapas que tienen en común una iniciación vía radicales del iniciador y el monómero, una propagación en cadena y una terminación por combinación para producir el LDPE. Otros mecanismos que se tienen en cuenta en este tipo de reacciones son transferencia de cadena al monómero, terminación por desproporción, transferencia de cadena al polímero, ruptura de enlace  $\beta$  de radicales secundarios y backbiting como sugiere Tsai et al. [1]. Incluso algunos autores consideran importante tener en cuenta la descomposición del etileno y la incluyen dentro del mecanismo [15, 20, 29].

Los mecanismo de reacción de polimerización consideran especies simbólicas radicalarias y poliméricas de una cantidad “ $x$ ” o “ $y$ ” de monómeros, que dan cuenta del crecimiento de la cadena polimérica. Si se realiza un balance de masa sobre cada especie involucrada en crecimiento polimérico se obtendrían incontables ecuaciones [2] lo que haría la simulación prácticamente imposible. Para solucionar este problema en las reacciones de polimerización en general se implementa el método de momentos para la solución de las ecuaciones de balance masa [2, 19, 30–33]. En el capítulo en el que se describe la metodología se muestran en detalle un mecanismo de reacción y las ecuaciones que gobiernan el método de los momentos.

### 1.3.3. Distribución de tiempos de residencia en CFD

El análisis de la distribución de tiempos de residencia (DTR) permite de manera indirecta caracterizar y comprender el mezclado en un reactor [34]. La caracterización de la DTR comprende realizar experimentos en el reactor donde se utiliza la técnica del trazador en la entrada del reactor, y en la salida se registra en el tiempo la concentración del trazador.

El análisis mediante CFD es una alternativa económica y sencilla con respecto a los tradicionales métodos experimentales. Con simulaciones CFD se puede obtener la DTR mediante dos métodos [35]. En los trabajos reportados referentes al tema, se encontró que algunos autores obtienen la DTR aplicando un método, mientras que otros evalúan los dos a la vez, como se relaciona a continuación. Los métodos son:

- **Rastreo de partículas:** Mediante una aproximación Euleriana - Lagrangiana, se resuelve la ecuación de movimiento de cada partícula en la fase dispersa. Las trayectorias de las partículas se simulan en un marco de referencia Lagrangiano al adicionar el balance de fuerzas sobre la partícula, mientras la fase continua se resuelve en un marco de referencia Euleriano [36]. Las partículas deben poseer características que les permitan ser consideradas como trazadores perfectos: una densidad similar a la del fluido y diámetros del orden de  $10^{-6}$  m. [34, 35, 37, 38].

- **Transporte de especies:** Se resuelve la ecuación de transporte de una especie denominada trazador. Se inyecta en la entrada el trazador mediante un pulso o escalón y se registra en la salida su concentración. En CFD se realiza mediante dos pasos: primero se resuelven en estado estacionario las ecuaciones de conservación de masa, energía y momento, además de la ecuación de transporte de especies. Cuando converge la simulación en estado estacionario, se resuelve en estado transitorio la ecuación de transporte de especies para el trazador. Finalmente se registra la concentración en el tiempo a la salida del sistema de simulación mediante un monitor de área. [35,37,39–42].

La medición experimental de la DTR puede presentar dificultades en reactores de gran escala debido a los costos, condiciones de seguridad y aspectos técnicos que hacen imposible realizar el experimento de trazador [34]. Una simulación CFD permite caracterizar con cierta aproximación la DTR para casos donde es imposible realizarla en tiempo y escala real. Por ejemplo Bai et al. [34] modelaron el flujo y estimaron la DTR para un reactor de 110 m<sup>3</sup> utilizando la técnica de rastreo de partículas. A partir de los resultados y de la información que obtuvieron de la DTR y lograron mejorar el modelo cinético del reactor para predecir el comportamiento del reactor. Además las simulaciones CFD de la DTR permiten evaluar y caracterizar el mezclado en varios diseños de un reactor para poder elegir cuál presenta un mejor comportamiento en la mezcla.

## 1.4. Objetivos

### 1.4.1. Objetivo general

Simular un reactor autoclave de polimerización de etileno para predecir las propiedades finales del LDPE.

### 1.4.2. Objetivos específicos

1. Desarrollar un modelo en CFD que represente la fluidodinámica y las reacciones de polimerización en un reactor de polimerización tipo autoclave.
2. Establecer el tiempo de mezcla característico y las propiedades finales del LDPE al variar la geometría del reactor.

## 2. Metodología

En esta sección se presentan las ecuaciones y modelos que se usaron en CFD así como la preparación de los casos de simulación. Se describe la geometría del reactor y su discretización mediante una malla estructurada de elementos hexaédricos a la cual se le realizó un estudio de independencia de tamaño de malla. Por otro lado se presenta el modelo cinético de polimerización que se escogió y se verificó, y la forma en que se ajustaron los parámetros cinéticos a las condiciones del reactor autoclave. También se describe un modelo de reactor de flujo pistón (PFR) que se usó para simular el reactor de polimerización con toda la cinética acoplada dada la dificultad de usar todas las reacciones en los modelos CFD, como se describe a continuación.

### 2.1. Modelos utilizados en CFD

Un software CFD tiene la capacidad de predecir el flujo, la transferencia de masa, la transferencia de calor, y las reacciones químicas en un fluido resolviendo las ecuaciones que representan estos fenómenos. En esta sección se presentan las ecuaciones y modelos que emplea Ansys-Fluent [6], el software CFD que se empleó en esta investigación.

#### 2.1.1. Ecuaciones de conservación

##### Ecuación de conservación de masa

La ley de conservación de masa permite deducir ecuación de continuidad (Ec. 2-1), la cual es válida para flujo incompresible y compresible.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = S_m \quad (\text{Ec. 2-1})$$

donde  $\rho$  es la densidad del fluido y  $\vec{u}$  es la velocidad.  $S_m$  corresponde a un término fuente de masa, flujo másico por unidad de volumen. El detalle de este término fuente se presenta más adelante en la Sección 2.7, (Ec. 2-19).

### Ecuación de conservación de momentum

La ley de conservación de momentum se utiliza para calcular los campos de presión y velocidad en el fluido. La ecuación que gobierna esta ley, para un marco de referencia inercial está dada por la (Ec. 2-2).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{v}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau} + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad (\text{Ec. 2-2})$$

donde  $p$  es la presión estática,  $\bar{\tau}$  es el tensor de esfuerzos que está dado por la (Ec. 2-3),  $\rho \vec{g}$  es la fuerza gravitatoria y  $\vec{F}$  el vector de fuerzas externas.

$$\bar{\tau} = \mu \left[ (\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} I \right] \quad (\text{Ec. 2-3})$$

donde  $\mu$  es la viscosidad molecular e  $I$  es el tensor unitario.

### Ecuación de conservación de energía

A partir de la ley de conservación de energía se puede deducir una ecuación de transporte de energía total. La ecuación de energía se presenta de forma general en la (Ec. 2-4).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \cdot (\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla \cdot (k_{ef} \nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j + (\bar{\tau} \cdot \vec{v})) + S_h \quad (\text{Ec. 2-4})$$

El primer término a la derecha de la (Ec. 2-4) corresponde a la energía que se transfiere por conducción, donde  $k_{ef}$  es la conductividad efectiva ( $k + k_t$ ),  $k_t$  es la conductividad térmica turbulenta que está definida de acuerdo al modelo de turbulencia que se use. El segundo término corresponde a la transferencia de energía que se da por difusión de las especies dado por el flujo  $\vec{J}_j$ . El tercer término corresponde la disipación viscosa de energía. Finalmente,  $S_h$  es el término fuente que incluye el calor generado por reacción química y cualquier otra generación volumétrica de energía. El calor generado por reacción química se presenta en la (Ec. 2-5).

$$S_{h,rxn} = - \sum \frac{h_j^0}{M_j} r_j \quad (\text{Ec. 2-5})$$

donde  $h_j^0$  es la entalpía de formación de la especie  $j$  y  $r_j$  es la velocidad de reacción volumétrica de producción o consumo de la especie  $j$  y  $M_j$  el peso molecular. En la (Ec. 2-4), el término de energía total  $E$  está dado por la (Ec. 2-6).

$$E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{u^2}{2} \quad (\text{Ec. 2-6})$$

donde el calor sensible,  $h$ , está definido para gases ideales como  $h = \sum_j Y_j h_j$  y para flujo incompresible  $h = \sum_j Y_j h_j + \frac{p}{\rho}$

En las ecuaciones anteriores,  $Y_j$  es la fracción másica de la especie  $j$  y  $h_j$  representa la entalpía sensible de la especie  $j$  y está dada por la (Ec. 2-7) donde  $T_{ref} = 298$  K.

$$h_j = \int_{T_{ref}}^T c_{p,j} dT \quad (\text{Ec. 2-7})$$

### 2.1.2. Ecuación de transporte de especies

Además de las ecuaciones de conservación de masa, momentum y de energía, cuando adicionalmente existe flujo de distintas especies químicas, se debe resolver además la ecuación de transporte de especies. En Ansys-Fluent se predice la fracción másica de cada especie a través de la solución de la ecuación convección - difusión para la especie  $i$ , como se representa de manera general en la (Ec. 2-8).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i + S_i \quad (\text{Ec. 2-8})$$

donde  $\nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i)$  es el término convectivo,  $\nabla \cdot \vec{J}_i$  es el término difusivo en la ecuación,  $R_i$  es la velocidad de reacción neta de producción o consumo de la especie  $i$  por reacción química y  $S_i$  representa la velocidad de generación por adición desde la fase dispersa y otros términos fuentes definidos por el usuario. Para esta ecuación, el solver CFD resuelve  $N - 1$  ecuaciones de especies, y para la especie  $N$ , la fracción másica se obtiene mediante un balance de masa, es decir uno menos la sumatoria de las  $N - 1$  especies. En flujo turbulento, el flujo difusivo  $\vec{J}_i$  se calcula mediante la Ec. 2-9.

$$\vec{J}_i = - \left( \rho D_{i,m} + \frac{\mu_t}{Sc_t} \right) \nabla Y_i \quad (\text{Ec. 2-9})$$

donde  $D_{i,m}$  es la difusividad másica de la especie  $i$ .  $Sc_t$  es el número de Schmidt turbulento y se calcula mediante la Ec. 2-10.

$$Sc_t = \frac{\mu_t}{\rho D_t} \quad (\text{Ec. 2-10})$$

donde  $\mu_t$  es la viscosidad turbulenta y  $D_t$  es la difusividad turbulenta. El valor por defecto del número de Schmidt es de 0.7.

Para el término de velocidad de reacción neta de producción o consumo de reacción de la especie  $i$  por reacción química, se asumió que los efectos turbulentos son despreciables, así que se utilizó el modelo *Laminar Finite-Rate* donde las velocidades de reacción se determinan mediante la expresión cinética de Arrhenius Ec. 2-11.

$$R_i = M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_R} \hat{R}_{i,r} \quad (\text{Ec. 2-11})$$

donde  $M_{w,i}$  es el peso molecular de la especie  $i$  y  $\hat{R}_{i,r}$  es la velocidad de reacción molar (producción o consumo) de la especie  $i$  en la reacción  $r$ .

### 2.1.3. Modelo de turbulencia $k$ - $\epsilon$

Las ecuaciones de conservación en flujos turbulentos se obtienen del promedio de Reynolds, donde las variables de solución se descomponen en una componente promedio y otra fluctuante. Para los componentes de la velocidad,  $u_i = \bar{u}_i + u'_i$ , donde  $\bar{u}_i$  es la componente promedio de velocidad y  $u'_i$  es la fluctuación de la componente de velocidad. Similarmente se procede para  $\phi = \bar{\phi} + \phi'$ , donde  $\phi$  representa un escalar que puede ser presión  $p$ , energía  $h$  o concentración de especies  $Y_i$ . Sustituyendo en la ecuación de continuidad y momento se obtienen las ecuaciones promediadas de Navier-Stokes (RANS), Ec. 2-12 y Ec. 2-13.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \bar{u}_i) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \bar{u}_i) = 0 \quad (\text{Ec. 2-12})$$

$$\frac{\partial(\rho \bar{u}_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho \bar{u}_i \bar{u}_j) = -\frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \mu \left( \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial \bar{u}_k}{\partial x_k} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x_j} (-\rho \overline{u'_i u'_j}) \quad (\text{Ec. 2-13})$$

Los modelos de turbulencia de dos ecuaciones permiten determinar la escala turbulenta y la escala de tiempo resolviendo dos ecuaciones de transporte. El modelo  $k - \epsilon$  fue propuesto por Launder y Spalding en el año de 1972 como se describe en [36] y desde entonces ha sido de los modelos más utilizados para simular la turbulencia debido a que computacionalmente es económico, robusto y razonablemente preciso para un amplio rango de flujos turbulentos. El modelo  $k - \epsilon$  es semiempírico, ya que parte del modelo proviene de consideraciones fenomenológicas y otra parte empírica. El modelo  $k - \epsilon$  estándar se basa en las ecuaciones de transporte para la energía cinética turbulenta  $k$  (Ec. 2-14) y la velocidad de disipación turbulenta  $\epsilon$ , (Ec. 2-15), que se obtienen a partir de las ecuaciones promediadas de Navier-Stokes (RANS).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k \bar{u}_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \epsilon - Y_M + S_k \quad (\text{Ec. 2-14})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \epsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \epsilon \bar{u}_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\epsilon} + \frac{\epsilon}{k} (G_k + C_{3\epsilon} G_b) - C_{2\epsilon} \rho \frac{\epsilon^2}{k} + S_\epsilon \quad (\text{Ec. 2-15})$$

donde  $G_k$  (Ec. 2-16) y  $G_b$  (Ec. 2-17) representan la generación de energía cinética turbulenta debido a los gradientes promedio de velocidad y a efectos boyantes respectivamente. Los efectos boyantes se presentan cuando hay gradientes de temperatura y a los efectos de la fuerza de gravedad.  $Y_M$  es la contribución a la velocidad global de disipación debido a la dilatación fluctuante en procesos de turbulencia compresibles.  $S_k$  y  $S_\epsilon$  son términos fuentes definidos por el usuario. Se usaron los parámetros estándar del modelo  $k - \epsilon$  estándar, Tabla **2-1**, los cuales se aplican para un amplio rango de flujos turbulentos [43].

$$G_k = \overline{\rho u'_i u'_j} \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \quad (\text{Ec. 2-16})$$

$$G_b = \beta g_i \frac{\mu_t}{Pr_t} \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (\text{Ec. 2-17})$$

En la (Ec. 2-16)  $\overline{u'_i}$  es el promedio de la fluctuación de la velocidad en la componente  $i$  en el tiempo. En la (Ec. 2-17)  $Pr_t$  es el número de Prandtl turbulento que es la razón entre la viscosidad turbulenta  $\mu_t$  y la difusividad térmica turbulenta  $\alpha$ . Para el modelo  $k - \epsilon$  estándar, el número de Prandtl turbulento tiene un valor de 0.85.  $g_i$  es la componente de la fuerza de gravedad y  $\beta$  es el coeficiente de expansión térmica. La viscosidad turbulenta  $\mu_t$  está dada por la (Ec. 2-18) y representa la relación entre los esfuerzos turbulentos y los gradientes de velocidad.

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\epsilon} \quad (\text{Ec. 2-18})$$

**Tabla 2-1.** Parámetros del modelo de turbulencia  $k$ - $\epsilon$  estándar

$C_{1\epsilon} = 1.4$	$C_{2\epsilon} = 1.92$	$C_\mu = 0.09$
$\sigma_k = 1.0$	$\sigma_\epsilon = 1.3$	

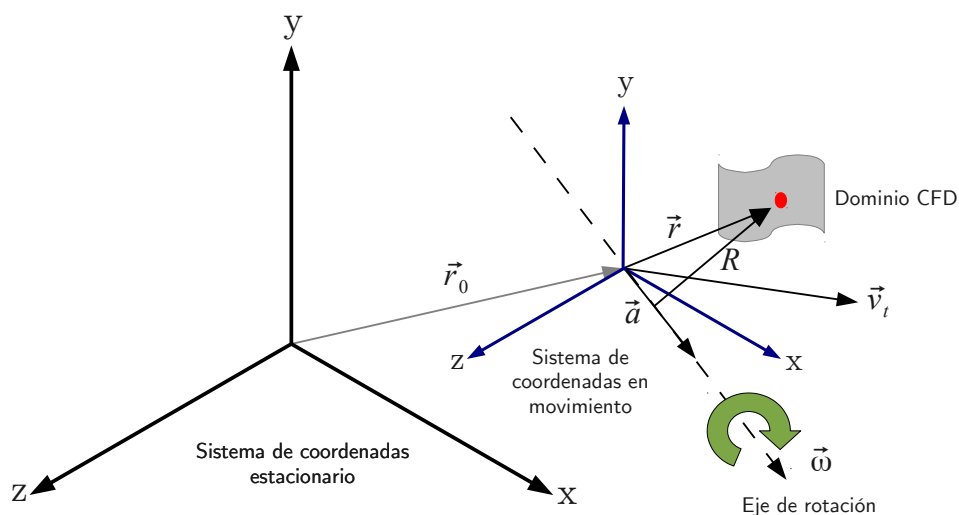
### 2.1.4. Múltiple Marcos de referencia

Una aproximación para la simulación de flujos alrededor de partes móviles, como agitadores con aspas, consiste en simular un marco de referencia en movimiento, que bajo ciertas suposiciones, se logra resolver en un estado estacionario. El objetivo principal de los múltiples marcos de referencia (MRF por su sigla en inglés, *Multiple Reference Frame*) es convertir el movimiento de la parte móvil que está en estado transitorio a un problema más sencillo en estado estacionario siempre y cuando la velocidad de rotación sea constante.

En las ecuaciones de marcos de referencia móviles, como se muestra en la Figura 2-1, se considera un sistema de coordenadas con una velocidad lineal  $\vec{v}_t$ , que rota sobre un eje en la dirección del vector unitario  $\hat{a}$ . Así que la velocidad angular con la que rota el sistema de coordenadas es  $\vec{\omega} = \omega \hat{a}$  relativa al marco inercial estacionario y ubicado a una distancia de éste dada por el vector  $\vec{r}_0$ . Transformando las velocidades del fluido desde el marco de referencia estacionario hacia el marco de referencia móvil  $\vec{v}_r = \vec{v} - \vec{u}_r$ , donde  $\vec{u}_r = \vec{v}_t + \vec{\omega} \times \vec{r}$ . Esta ecuación permite realizar una transformación de coordenadas desde el marco de referencia estacionario hacia el marco de referencia móvil.

## 2.2. Reactor

En las simulaciones se consideró un reactor industrial de polimerización de etileno tipo autoclave de forma cilíndrica que opera a altas presiones (1257 atm) y temperaturas moderadas (del orden de 350 K). Este reactor dispone de dos cámaras, una donde está instalado el motor del sistema de agitación y otra donde se da la reacción. Este trabajo solo se centra en la cámara de reacción, que como se muestra en la Figura 2-2, tiene una longitud total de 4.16 m (dirección axial  $y$ ), un diámetro de 0.381 m y un volumen de 0.408 m<sup>3</sup>. La cámara de reacción consta de tres zonas separadas por dos deflectores estacionarios, cada uno con un orificio que permite el paso de fluido entre las tres cámaras. La primera zona de reacción,

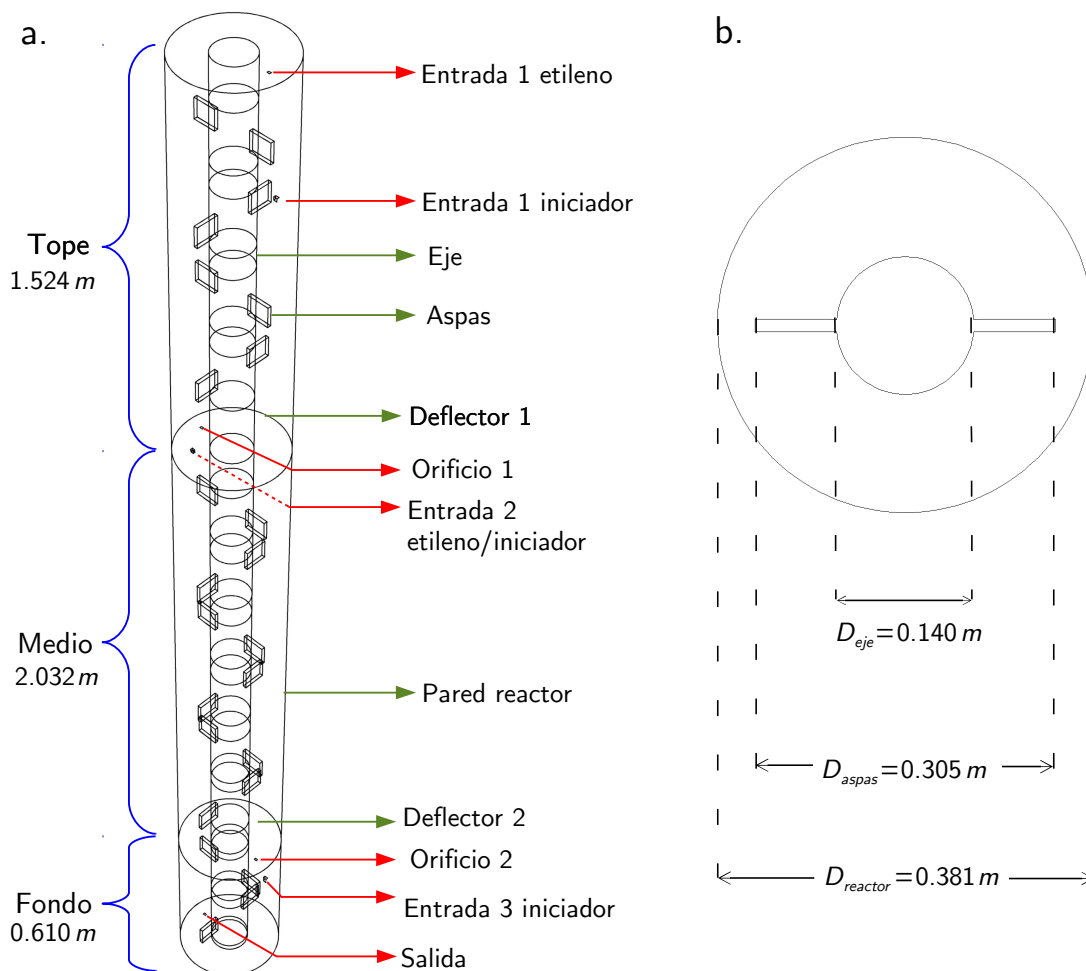


**Figura 2-1.** Marco de referencia estacionario y en movimiento. Adaptado de [6].

que tiene una longitud de 1.524 m, se denomina tope. La segunda zona se denomina media y tiene una longitud de 2.032 m. Por último, la zona que se denomina fondo, tiene una longitud de 0.610 m. Es en esta zona por donde sale el LDPE fundido. Las condiciones de operación y dimensiones del reactor se resumen en la Tabla 2-2. Las dimensiones se mantienen bajo los parámetros de diseño que recomiendan en [3] para reactores de polimerización autoclaves.

El etileno tiene dos entradas al reactor. La primera está en la cámara del motor, en la parte superior del reactor, donde cumple la función de refrigerante y lubricante. El etileno ingresa a la cima del reactor donde se mezcla con el iniciador el cual entra mediante un inyector diseñado especialmente para lograr un máximo mezclado e iniciar la reacción de polimerización. En la zona media tiene lugar una segunda inyección de etileno la cual incluye iniciador para continuar con la reacción. Por último, en la zona de fondo, se da una última inyección de iniciador. Las aspas del sistema de agitación mezclan el etileno con el polímero para obtener un perfil de temperatura uniforme en toda la zona de reacción y así controlar las propiedades del LDPE y prevenir además la formación de puntos calientes que puedan producir la descomposición del etileno.

Se realizó primero una simulación CFD del reactor, la cual tiene en cuenta las dos primeras reacciones del mecanismo de polimerización. En esta simulación, se consideró una operación isotérmica del reactor a 433.15 K. Luego se desarrollaron cinco casos de simulación CFD para el reactor autoclave sin reacción química, operando a una condición isotérmica



**Figura 2-2.** Esquema de la cámara de reacción. **a.** características principales del reactor, vista isométrica. **b.** vista superior.

a 323.15 K, donde se varió el volumen del reactor, la velocidad de agitación y la dirección ( $x$  o  $y$ ) de inyección de etileno en la zona media. Los casos se muestran en la Tabla 2-3. Se determinó la DTR del reactor para estos cinco casos de simulación.

## 2.3. Geometría y mallado

Para la discretización de la geometría del reactor en 3 dimensiones, se utilizó el preprocesador IcemCFD. Primero se desarrolló la geometría como se muestra en la Figura 2-2, y luego mediante la metodología de bloques se creó una malla estructurada tipo *O-Grid* [44, 45]

**Tabla 2-2.** Condiciones de operación del reactor autoclave

Variable de diseño	Valor	Variable de diseño	Valor
Longitud total	4.16 m	Número de aspas	tope: 4
Diámetro interno	0.381 m		medio: 6
Volumen	0.411 m <sup>3</sup>		fondo: 2
Diámetro de las aspas	0.305 m	Flujo de etileno	tope: 2.2854 $\frac{\text{kg}}{\text{s}}$
Altura de las aspas	0.0762 m		medio: 2.2854 $\frac{\text{kg}}{\text{s}}$
Ancho de las aspas	0.0127 m	Flujo de iniciador	tope: 0.011 $\frac{\text{kg}}{\text{s}}$
Diámetro del eje	0.14 m		medio: 0.011 $\frac{\text{kg}}{\text{s}}$
Presión de operación	1257 atm		fondo: 0.011 $\frac{\text{kg}}{\text{s}}$

**Tabla 2-3.** Casos de simulación CFD reactor autoclave

Caso	Volumen	Agitación	Dirección de inyección
Caso I	0.411 m <sup>3</sup>	350 RPM	+x
Caso II	0.411 m <sup>3</sup>	700 RPM	+x
Caso III	0.411 m <sup>3</sup>	350 RPM	+y
Caso IV	0.379 m <sup>3</sup>	350 RPM	+x
Caso V	0.379 m <sup>3</sup>	700 RPM	+x

con elementos hexaédricos para facilitar el mallado en la geometría cilíndrica y de aspas del reactor [46]. La malla se presenta en la Figura 2-3, donde en a. se muestra la malla para el reactor completo y en b. se muestra en detalle el mallado en la zona tope del reactor. Finalmente se realizaron dos mallas una gruesa del orden de 460000 celdas y otra más fina del orden 890000 celdas para evaluar la independencia de malla.

IcemCFD proporciona criterios para evaluar la calidad de la malla. Entre los criterios que se seleccionaron para evaluar la calidad está el determinante  $3 \times 3 \times 3$ , el cual evalúa la deformación de las celdas. Un valor de 1 indica una celda perfectamente cúbica, un valor de 0 indica una celda totalmente invertida con un volumen negativo. Las celdas con valores mayores de 0.3 son aceptables. Otro criterio es el *Equiangle Skewness*, el cual relaciona los ángulos internos de la celda para determinar qué tan aplanada está la celda. Similar al determinante, un *Equiangle Skewness* con un valor de 1, indica una celda perfecta, mientras que un valor de 0 indica una celda con problemas. La razón de aspecto fue el otro criterio de calidad seleccionado, que para celdas hexaédricas determina la razón entre el segmento

de la celda de menor tamaño y el de mayor tamaño. Mientras la razón de aspecto tienda a un valor de 1, la celda es de mayor calidad. En la Tabla 2-4 se muestran el rango de valores de calidad para todas la celdas, y en paréntesis se muestra el rango donde se encuentra la mayoría de las celdas para las dos mallas seleccionadas.

**Tabla 2-4.** Criterios de calidad de la malla

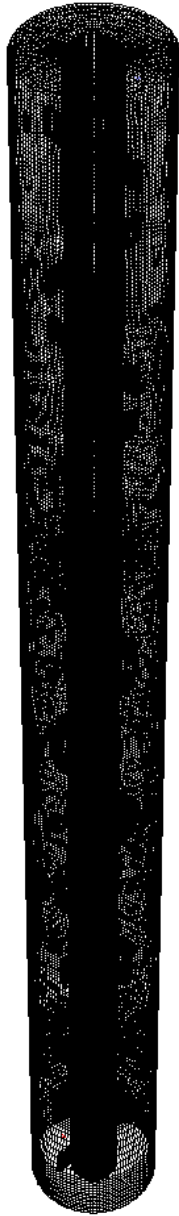
Malla	Criterio de calidad	Rango de valores (% de la mayoría)	Recomendación
460000	Determinante $3 \times 3 \times 3$	0.55 - 1.0 (71.35 % 0.90 - 0.95)	> 0.3
	<i>Equiangle Skewness</i>	0.85 - 1.0 (70.91 % 0.95 - 1.0)	→ 1.0
	Razón de aspecto	1.0 - 16.2 (47.66 % 1.0 - 1.95)	→ 1.0
890000	Determinante $3 \times 3 \times 3$	0.60 - 1.0 (85.4 % 0.95 - 1.0)	> 0.3
	<i>Equiangle Skewness</i>	0.80 - 1.0 (73.36 % 0.90 - 0.95)	→ 1.0
	Razón de aspecto	1.0 - 4.8 (44.91 % 1.95 - 2.90)	→ 1.0

Debido a la diferencia en las escalas de tamaño entre los inyectores y los orificios que comunican las cámaras (del orden de mm) y el reactor (del orden de m), estos se representaron mediante una celda, como se muestran en la Figura 2-4. No se realizó ningún refinamiento local en estas celdas debido a que un refinamiento en estas zonas aumenta el tamaño de la malla, lo que implica tener un mayor poder de cómputo, del cual no se disponía. En la Figura 2-2 y en la Sección 2.2 se describe la ubicación de puntos de inyección y orificios que comunican las distintas cámaras.

### 2.3.1. Propiedades físicas

Debido a la baja conversión de etileno hacia polímero ( $\approx 10\%$ ), el fluido en el interior del reactor en su mayoría es etileno. En este trabajo se consideró que todo el reactor contiene solo etileno, y no se consideró la mezcla de etileno y polímero, la cual en los reactores a altas presiones, hay un equilibrio termodinámico de fases en esta mezcla. [47–49]. Así que las propiedades físicas que se presentan aquí corresponden a las del etileno.

a.



b.

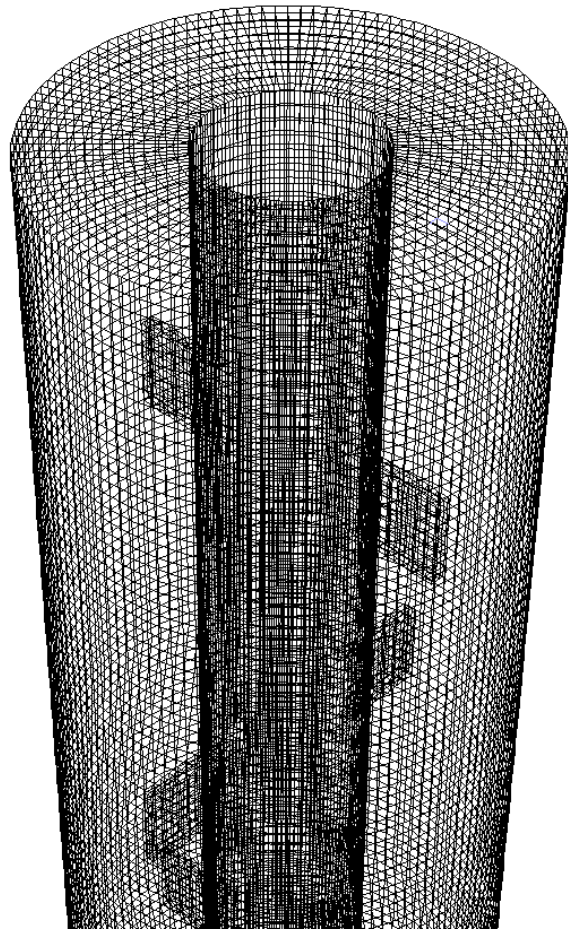
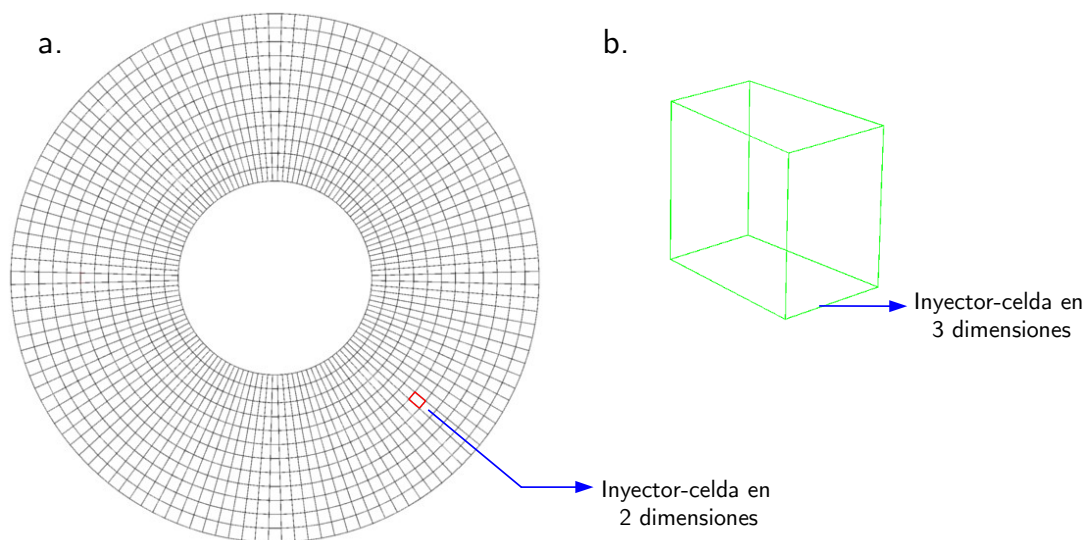


Figura 2-3. a. Malla reactor completo. b. Detalle malla en zona tope.

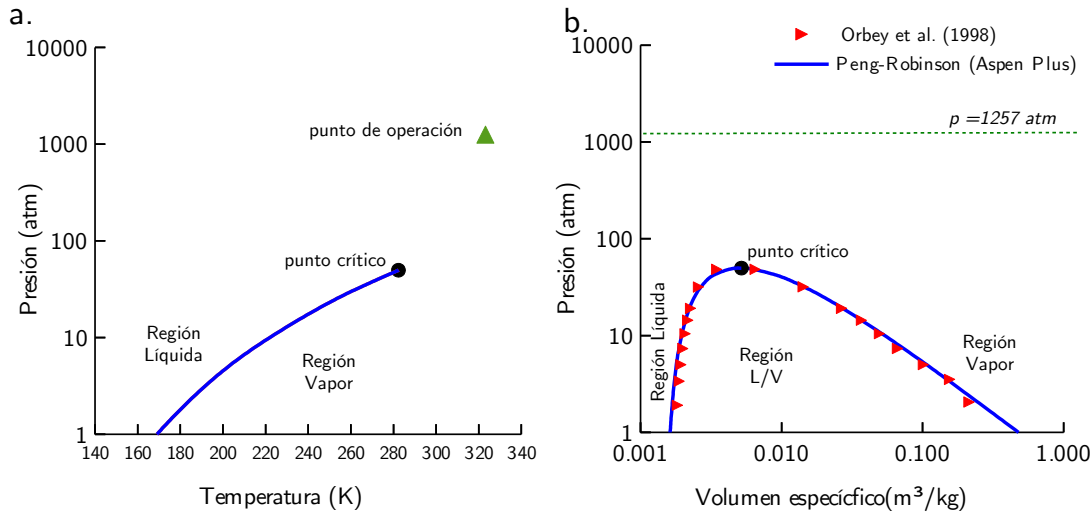


**Figura 2-4.** a. Detalle de celda que representa un inyector o un orificio. b. Celda que representa un inyector.

En los reactores de polimerización a altas presiones, el etileno se encuentra en una fase supercrítica [5, 13, 20, 50–52]. Se busca siempre que el reactor de polimerización de etileno opere en una sola fase [47]. Para la simulación en CFD, se asumió que las propiedades físicas del etileno permanecen constantes. Para una temperatura de 323.15 K y una presión de 1257 atm, la densidad tienen un valor de  $586.3 \text{ kg/m}^3$  y la viscosidad  $1.5 \times 10^{-4} \text{ kg/m s}$ . Estas propiedades se obtuvieron de los datos de proceso suministrados del reactor industrial. Sin embargo, se validó esta información mediante diagramas y tablas de propiedades termodinámicas del etileno a altas presiones reportadas en la literatura [8, 9]. En la Figura 2-6 se muestra la variación de la densidad con la presión a diferentes temperaturas. Se demuestra que para presiones del orden de 1200 atm y temperaturas de 323.15 K, la densidad del etileno está del orden entre  $520 - 550 \text{ kg/m}^3$ . Se demuestra que usar el dato suministrado con un valor de  $586.3 \text{ kg/m}^3$  es válido para las simulaciones CFD ya que se mantiene el mismo orden de magnitud en la densidad. Para la simulación del reactor a una temperatura de 433.15 K y una presión de 1257 atm, se determinó a partir de los datos de la Figura 2-6 que la densidad del etileno es aproximadamente  $470 \text{ kg/m}^3$ .

### 2.3.2. Condiciones de frontera y discretización

En una solución numérica en CFD se resuelven las ecuaciones diferenciales parciales a partir de unas condiciones de frontera para cada una de las partes de la geometría del reactor y, cuando se trata de estado estacionario, sus respectivas condiciones iniciales. Las condiciones de frontera para la geometría del reactor son entradas y salidas de flujo y velocidades en las



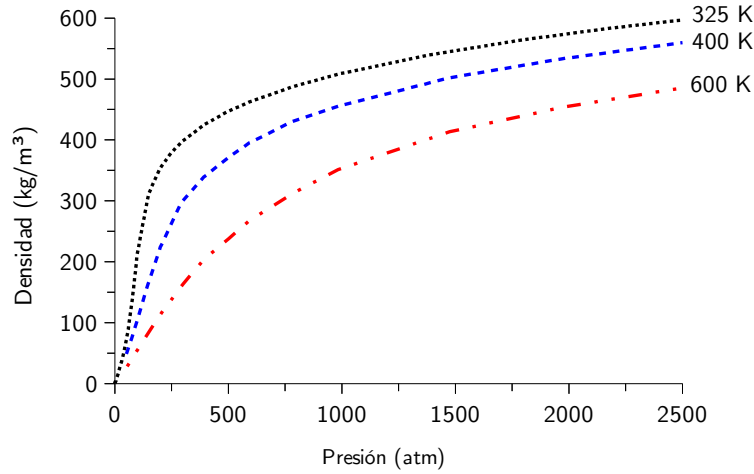
**Figura 2-5.** Diagramas de fases del etileno. **a.** diagrama  $pT$ . **b.** diagrama  $pV$ . [7], validado con datos de [8]

paredes. Para la entrada de etileno en el tope, se seleccionó la condición de frontera *mass flow inlet* ya que se dispone del flujo másico que entra al reactor. Para la salida de flujo se seleccionó una condición de frontera *pressure outlet* ya que es la recomendada para la frontera en la entrada *mass flow inlet*. Para las paredes del reactor, los deflectores, el eje de agitación y las aspas se utilizó una condición de frontera *wall* y se consideró que no hay flujo de calor  $q = 0$  y una condición no deslizante ( $v = 0$  m/s). Además para las aspas se adicionó una condición de frontera de pared en movimiento el cual es relativo a las celdas adyacentes que corresponden a los MRF. En la Tabla 2-5 se muestran las condiciones de frontera con sus respectivas condiciones iniciales cuando se realizó la simulación en estado transitorio.

La entrada de flujo de etileno en la zona media se realizó mediante términos fuentes de momento y masa en una celda como se mostró en la Sección 2.3, que es lo recomendado para entradas muy pequeñas de flujo [53]. El término fuente de masa se calculó mediante la (Ec. 2-19) mientras que el término fuente de momento se calculó mediante la (Ec. 2-20).

$$S_m = \frac{\dot{m}}{V} \quad (\text{Ec. 2-19})$$

$$S_{momento} = \frac{\dot{m}v_j}{V} \quad (\text{Ec. 2-20})$$



**Figura 2-6.** Variación de la densidad del etileno con la presión diferentes temperaturas: 325 K Jahangiri et al. [9], 400 y 600 K Orbey et al. [8]

donde  $\dot{m}$  es el flujo másico que entra por este inyector,  $V$  es el volumen de la celda y  $v_j$  es la velocidad en la dirección  $j$ . Para la entrada de etileno en la zona media, donde el flujo másico de etileno es  $\dot{m} = 2.2854$  kg/s, los términos fuentes para esta entrada son  $S_{masa} = 3.264 \times 10^6 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3\text{s}}$  y  $S_{momento} = 1.039 \times 10^8 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2\text{s}^2}$ . Para las simulaciones con inyección de iniciador en la zona tope, media y fondo, el flujo de iniciador es  $\dot{m} = 0.011$  kg/s, así que los términos fuentes para cada entrada son  $S_{masa} = 8714.16 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3\text{s}}$  y  $S_{momento} = 949.53 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2\text{s}^2}$ .

Los esquemas de discretización que se usaron para resolver las ecuaciones en CFD se muestran en la Tabla 2-6. Se escogió una discretización de primer orden ya que la malla es estructurada y el fluido está alineado con las celdas. En estos casos se considera que los esquemas de discretización de primer orden permiten una mejor convergencia [53]. La velocidad y la presión se acoplaron mediante el algoritmo SIMPLE (por su siglas en inglés: Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations). El criterio de convergencia son los residuales absolutos. Para la ecuación de energía y la ecuación especies, los residuales se garantizaron menores a  $10^{-6}$ , mientras que para la ecuación de continuidad, las componentes de la velocidad, la energía cinética turbulenta y la velocidad de disipación turbulenta fueron menores a  $10^{-3}$ . El sistema de ecuaciones para esta simulación es estable y las variables convergieron entre 300 y 400 iteraciones. El balance de masa cerró con diferencias entre 0.03 % y 0.5 % respecto al valor en las entradas de flujo de masa.

Para las simulaciones en estado transitorio, se utilizó el método implícito de solución. Se eligió un tamaño de paso de tiempo de 0.1 s. En el método implícito de solución, el

**Tabla 2-5.** Condiciones de frontera de las simulaciones CFD

Frontera geométrica	Condición de frontera	Valor
Entrada de etileno	<i>mass flow inlet</i>	$2.2854 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$ $Y_i$
Salida	<i>pressure outlet</i>	1257 atm
Pared reactor	<i>wall</i>	$q = 0 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$
Aspas	<i>wall</i>	$q = 0 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$
Eje	<i>wall</i>	$q = 0 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$
Deflectores	<i>wall</i>	$q = 0 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$
Fase gaseosa	<i>fluid</i>	
MRF	<i>fluid frame motion</i>	350 y 700 RPM

criterio de estabilidad y convergencia se basa en el número de iteraciones en cada tiempo, los cuales deben estar entre 5-10, [6, 53]. Además se estudió el efecto de un cambio en el tamaño de paso en las simulaciones. En la Figura 2-7, se muestra el perfil de concentración en el tiempo de trazador a la salida del reactor. Se aprecia que para un tamaño de paso de 0.1 s y 0.5 s solo hay una leve diferencia en el pico de perfil. Con el resultado anterior se confirmó independencia en tamaño de paso de tiempo. Se decidió continuar con un tamaño de paso de 0.1 s.

### 2.3.3. Independencia de tamaño de malla

Se realizó un estudio de independencia de tamaño de malla para evaluar los efectos de la densidad de celdas en la solución numérica. Para esto se realizaron dos simulaciones del caso I en estado estacionario y otras dos en estado transitorio para las mallas de 460000 y de 890000 celdas. Se comparó los resultados de ambas mallas para garantizar la independencia de malla. Para las simulaciones en estado estacionario, se construyeron curvas radiales en dos planos axiales del reactor, unas en la mitad de la zona tope ( $y = 3.4036$  m) y otras en la mitad de la zona media ( $y = 1.6256$  m).

Para cada curva radial se calculó el promedio de la magnitud de la velocidad, por lo que se obtiene un valor en los seis radios seleccionados en cada plano como se muestra en la Figura 2-8 donde se comparan los resultados de las mallas gruesa y fina. En las simulaciones en estado transitorio se compara la concentración de trazador en el tiempo a la salida del reactor como se muestra en la Figura 2-9 para las dos mallas.

En estado estacionario, se puede ver que la densidad de la malla afecta poco el resultado

Tabla 2-6. Esquemas de discretización

Variable	Esquema
Presión	<i>Standard</i>
Momento	<i>First order upwind</i>
Energía cinética turbulenta	<i>First order upwind</i>
Velocidad de disipación turbulenta	<i>First order upwind</i>
Especies	<i>First order upwind</i>
Energía	<i>First order upwind</i>
Tiempo	<i>First order implicit</i>

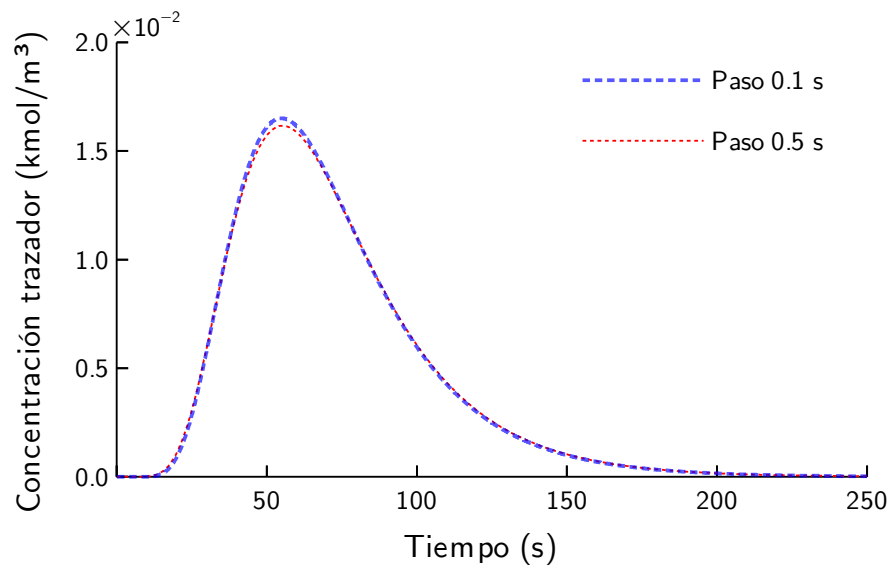
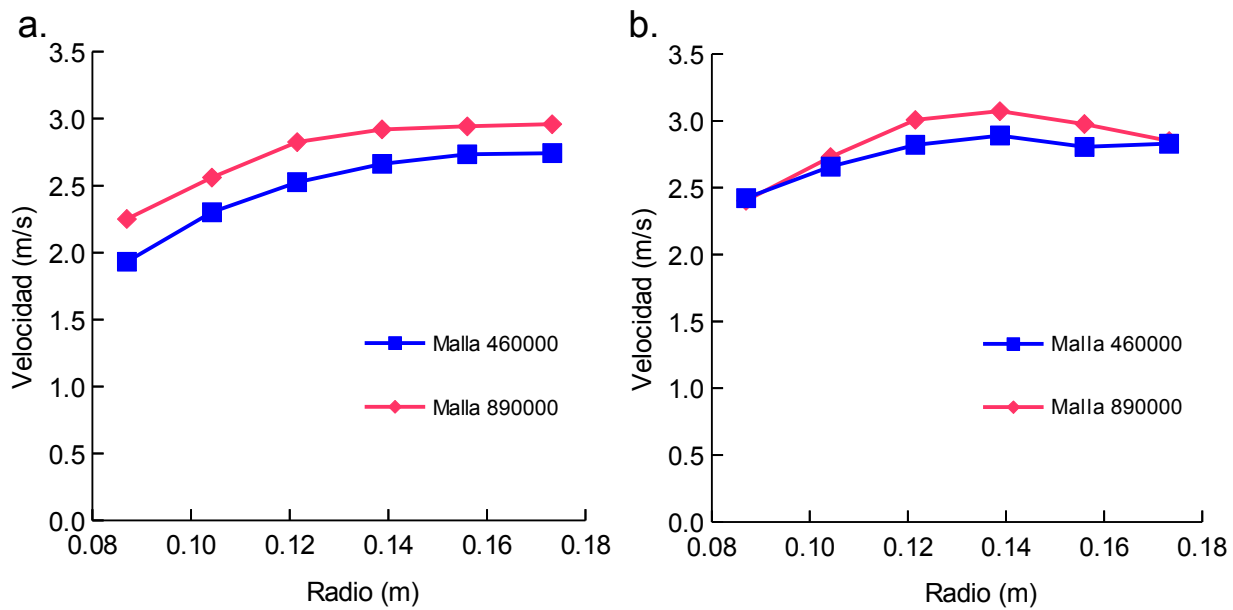
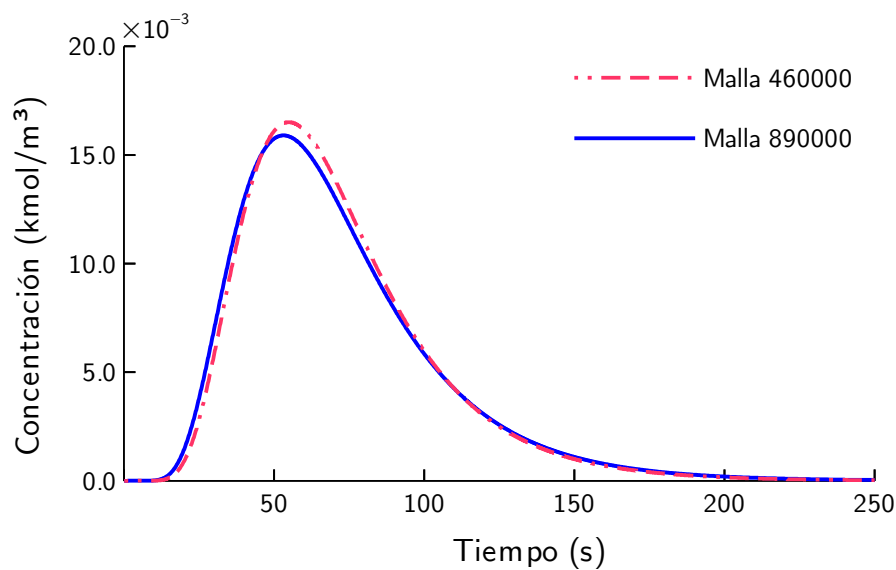


Figura 2-7. Comparación de simulaciones en estado transitorio para dos tamaños de paso en el tiempo.



**Figura 2-8.** Análisis de independencia de tamaño de malla en estado estacionario para velocidad promedio en diferentes radios. En **a.** Se muestra para un plano en la mitad de la zona tope ( $y = 3.4036$  m). En **b.** para un plano en la mitad de la zona media ( $y = 1.6256$  m).



**Figura 2-9.** Análisis de independencia de tamaño de malla en estado transitorio para la concentración a la salida de trazador.

ya que se logra predecir el mismo comportamiento de la magnitud de velocidad promedio en los radios seleccionados para las dos mallas. El valor de la velocidad comparado entre las dos mallas varia en un rango de 0-15 %. Con el resultado de la simulación en estado transitorio, se puede observar que las curvas de concentración de trazador en el tiempo son muy similares para las dos mallas; solo hay una pequeña variación hacia el pico de las curvas, lo cual no afecta el resultado para el análisis de la DTR. Como la diferencia en los resultados para las dos mallas no es muy alta, se escogió la malla con 460000 celdas con el fin de tener mayor facilidad al realizar las simulaciones.

## 2.4. Modelo para la polimerización de etileno

### 2.4.1. Mecanismo cinético

Para representar la cinética de reacción de polimerización, se escogió un mecanismo cinético simple de polimerización de etileno vía radicales libres, diseñado para operación a altas presiones en reactores de tipo autoclave y tubulares. El mecanismo seleccionado, Tabla 2-7, se encuentra reportado en [1] y fue utilizado por varios autores en trabajos posteriores [2,19]. Otros mecanismos revisados se encuentran en la Sección Anexos. El mecanismo seleccionado tiene dos especies químicas que son el etileno  $M$  y el iniciador  $I$ . El iniciador consiste de peróxidos que para el caso de esta investigación se asumió como el di-*tert*-butil peróxido (DTBP), dado que es uno de los iniciadores que se utiliza en las simulaciones de estos reactores reportadas en la literatura, además que se conocen los valores de las constantes cinéticas de descomposición y energía de activación para este iniciador. En las simulaciones que utilizan el di-*tert*-butil peróxido (DTBP), la temperatura en la entrada de fluido varia entre 363-500 K.

Además el mecanismo contiene tres pseudoespecies que representan la cadena de polímero que va creciendo a medida que avanza la reacción. Las pseudoespecies son  $R_{x \text{ o } y}$  y  $P_{x \text{ o } y}$  que representan la cadena de polímero vivo y polímero muerto respectivamente con  $x$  o  $y$  unidades de monómero. El polímero vivo tiene un radical libre en la cadena y permite la adición de más moléculas de monómero, mientras que el polímero muerto no tiene radicales libre y no recibe más unidades de monómero. Este mecanismo no tiene en cuenta la descomposición del etileno ya que el objetivo del trabajo es simular el reactor para predecir las propiedades finales bajo comportamiento típico, sin formación de puntos calientes. No se tuvieron en cuenta otras reacciones como *backbiting*, ruptura de enlaces  $\beta$  y retraso.

**Tabla 2-7.** Mecanismo de polimerización de etileno. Adaptado de Tsai y Fox [1]

Nombre	Reacción
Descomposición del iniciador	$I \xrightarrow{k_I} 2A$
Inicio de cadena	$A + M \xrightarrow{k_{II}} R_1$
Propagación	$R_x + M \xrightarrow{k_p} R_{x+1}$
Transferencia de cadena al monómero	$R_x + M \xrightarrow{k_{trm}} P_x + R_1$
Terminación por desproporción	$R_x + R_y \xrightarrow{k_{td}} P_x + P_y$
Terminación por combinación	$R_x + R_y \xrightarrow{k_{tc}} P_{x+y}$

### 2.4.2. Método de los momentos

Debido a que se tiene una cantidad muy grande de especies  $P_x$  así también como de  $R_x$ , para resolver el balance de especies, es necesario utilizar un método de cálculo que simplifique el problema. Una forma de simplificación común es el método de los momentos. Específicamente para el mecanismo en la Tabla **2-7**, los momentos del polímero vivo se presentan en la (Ec. 2-21) y del muerto en la (Ec. 2-22).

$$\lambda_0 = \sum_{x=1}^{\infty} R_x, \quad \lambda_1 = \sum_{x=1}^{\infty} xR_x, \quad \lambda_2 = \sum_{x=1}^{\infty} x^2 R_x \quad (\text{Ec. 2-21})$$

$$\mu_0 = \sum_{x=1}^{\infty} P_x, \quad \mu_1 = \sum_{x=1}^{\infty} xP_x, \quad \mu_2 = \sum_{x=1}^{\infty} x^2 P_x \quad (\text{Ec. 2-22})$$

Las constantes cinéticas para el mecanismo en la Tabla **2-8** se calculan de acuerdo con la (Ec. 2-23). El factor preexponencial  $k_0$ , la energía de activación  $E_a$  y el volumen de activación  $V_a$  se reportan en la Tabla **2-9**. El volumen de activación se aplica para reactores tubulares. Para otro tipo de reactores,  $V_a = 0$ . Para el mecanismo simplificado recomendado por Zhou et al. [2]  $k_I = k_d$ ,  $k_{II} = k_p$ .

$$k = k_0 \exp \left[ \frac{-(E_a + V_a p)}{R_g T} \right] \quad (\text{Ec. 2-23})$$

**Tabla 2-8.** Mecanismo simplificado de polimerización de etileno. Adaptado de Zhou et al. [2].

	<b>Reacción</b>
Paso 1	$I \xrightarrow{k_I} 2A$
Paso 2	$A + M \xrightarrow{k_{II}} R$
Paso 3	$R + M \xrightarrow{k_p} R$
Paso 4	$R + R \xrightarrow{k_{td}+1/2k_{tc}} P$
Paso 5	$M + (R) \xrightarrow{k_{trm}} P + (R)$

**Tabla 2-9.** Constantes cinéticas para reactor tubular. Adaptado de Zhou et al. [2]

	$k_0$ ( $\frac{1}{s}$ o $\frac{m^3s}{kmol}$ )	$E_a$ ( $\frac{kJ}{kmol}$ )	$V_a$ ( $\frac{kJ}{kmol atm}$ )
$k_d$	$6.639 \times 10^{15}$	$1.56 \times 10^5$	0.25329
$k_p$	$5.887 \times 10^7$	$2.97 \times 10^4$	-2.4032
$k_t$	$1.075 \times 10^9$	$1.25 \times 10^4$	-1.46807
$k_{trm}$	$5.823 \times 10^5$	$4.62 \times 10^4$	-2.0922

Al aplicar el método de los momentos se puede relacionar algunas propiedades del polímero con los momentos del polímero muerto.

El peso molecular promedio en número ( $NWM$ ) se calcula de acuerdo con la (Ec. 2-24) y representa la relación entre el peso molecular total de las cadenas del polímero y el número total de moléculas poliméricas.

$$NWM = M_m \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (\text{Ec. 2-24})$$

El peso molecular promedio en masa ( $MWM$ ) se calcula con base en la (Ec. 2-25) y representa la ponderación del peso molecular del polímero mediante el peso molecular de las cadenas poliméricas.

$$MWM = M_m \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad (\text{Ec. 2-25})$$

donde  $M_m$  es el peso molecular del monómero.

El índice de polidispersidad  $Z_p$  en la (Ec. 2-26), es una medida la amplitud o estrechez de la distribución de pesos moleculares. Para bajos valores de polidispersidad (2-5), representa polímeros fraccionados o un polímero con las propiedades finales uniformes. Índices de polidispersidad mayores indican que hay muchas cadenas de distintos pesos moleculares y con muchas ramificaciones. Los rangos típicos para reactores autoclave varían entre 4 y 20 [14].

$$Z_p = \frac{\mu_0 \mu_2}{\mu_1^2} \quad (\text{Ec. 2-26})$$

## 2.5. Verificación del modelo de reactor tubular de polimerización de etileno

Como se explica más adelante, la simulación de la cinética detallada mediante CFD presenta dificultades debido al gran número de reacciones presentes. Para poder incluir el método de los momentos en el análisis se desarrolló un modelo de PFR el cual se verificó con la simulación de un reactor de polimerización que se reporta en [1, 2] y cuyas dimensiones y condiciones de operación se presentan en la Tabla 2-10. El modelo PFR se desarrolló utilizando el software MATLAB.

**Tabla 2-10.** Condiciones de operación del reactor tubular utilizado para verificar el modelo del reactor PFR

Variable	Valor
Longitud	10 m
Diámetro	0.038 m
Flujo de etileno	11.0 kg/s
Temperatura entrada	500 K
Concentración iniciador entrada	0.0011 kmol/m <sup>3</sup>
Concentración etileno entrada	15.8206 kmol/m <sup>3</sup>
Presión de operación	2150 atm

Para modelar el reactor tipo tubular, se utilizó el modelo ideal de reactor flujo pistón (PFR) en estado estacionario y con propiedades físicas constantes en la fase gaseosa como se presentan en la Tabla 2-11. Se utilizó el mecanismo cinético simple descrito en la Sección 2.4.1. La ecuación de balance molar de especies para el reactor se presenta en la (Ec. 2-27). Además de la ecuación balance de especies, se resolvió la ecuación de transporte de un escalar dada por la (Ec. 2-28) para cuatro momentos del polímero ( $\lambda_1, \lambda_2, \mu_1, \mu_2$ ). Los otros dos momentos corresponden a las especies  $R = \lambda_0$  y  $P = \mu_0$  que se resolvieron con la (Ec. 2-27). El reactor tubular se simuló en estado estacionario, sin considerar fenómenos difusivos, en una sola dimensión y se asumió que el iniciador y monómero entran premezclados.

**Tabla 2-11.** Propiedades físicas fase gaseosa, Zhou et al. [2]

Variable	Valor
Densidad	444 kg/m <sup>3</sup>
Calor específico	2.510 kJ/(kg K)
Calor reacción de propagación	$9.4893 \times 10^4$ kJ/kmol
Temperatura entrada	500 K
Peso molecular etileno	28.054 kg/kmol
Peso molecular iniciador	146.23 kg/kmol

$$\frac{dF_i}{dz} = \left( \sum_j \alpha_{ij} r_j \right) \frac{\pi d_t^2}{4} \quad (\text{Ec. 2-27})$$

donde  $\alpha_{ij}$  es el coeficiente estequiométrico de la especie  $i$  en la reacción  $j$  y  $r_j$  es la velocidad de la reacción  $j$ . Para el mecanismo seleccionado  $i = 1, \dots, 5$  ( $I, A, M, R, P$ ) y  $j = 1, \dots, 5$ .  $d_t$  es el diámetro interno del reactor.

$$\frac{d}{dz} (\rho u_z \phi_k) = S_{\phi_k} \quad (\text{Ec. 2-28})$$

donde  $S_{\phi_k}$  es el término fuente del escalar.

Se asumió operación adiabática, de tal forma que la ecuación de energía (Ec. 2-4) se simplifica como se muestra en la (Ec. 2-29).

$$\frac{\rho C_p}{u_z} \frac{dT}{dz} = S_h \quad (\text{Ec. 2-29})$$

donde  $C_p$  es la capacidad calorífica de la fase gaseosa.

El término fuente de energía  $S_h$  para este sistema está dado solo por el calor generado en la reacción de propagación  $\Delta h_{prop}$  el cual tiene un valor de  $9.5 \times 10^4 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$ .

$$S_h = \Delta h_{prop} k_p \lambda_0 [M] \quad (\text{Ec. 2-30})$$

Los términos fuente para cada especie y para los momentos del polímero se obtienen de un balance estequiométrico para las distintas especies como lo explica la referencia [2] y se presentan en la (Ec. 2-31)

$$\begin{aligned} S_I &= -k_I [I] \\ S_A &= 2k_I [I] - k_{II} [A] [M] \\ S_M &= -k_{II} [A] [M] - k_p \lambda_0 [M] - k_{trm} \lambda_0 [M] \\ S_{\lambda_0} &= -(k_{td} + k_{tc}) \lambda_0^2 + k_{II} [A] [M] \\ S_{\lambda_1} &= -(k_{td} + k_{tc}) \lambda_0^2 \lambda_1^2 + k_{II} [A] [M] + k_p \lambda_0 [M] + k_{trm} [M] (\lambda_0 - \lambda_1) \\ S_{\lambda_2} &= -(k_{td} + k_{tc}) \lambda_0^2 \lambda_2^2 + k_{II} [A] [M] - k_p \lambda_0 [M] + 2k_p \lambda_1 [M] + k_{trm} [M] (\lambda_0 - \lambda_2) \\ S_{\mu_0} &= (k_{td} + \frac{1}{2} k_{tc}) \lambda_0^2 + k_{trm} \lambda_0 [M] \\ S_{\mu_1} &= (k_{td} + k_{tc}) \lambda_0 \lambda_1 + k_{trm} \lambda_1 [M] \\ S_{\mu_2} &= (k_{td} + k_{tc}) \lambda_0 \lambda_2 + k_{tc} \lambda_1^2 + k_{trm} \lambda_2 [M] \end{aligned} \quad (\text{Ec. 2-31})$$

En total se obtienen 10 ecuaciones diferenciales ordinarias (nueve ecuaciones de balance de especies y de momentos y la ecuación de energía) las cuales se resuelven mediante el software MATLAB utilizando un programa específicamente desarrollado para este fin que emplea la rutina *ode15s* para resolver sistemas de ecuaciones diferenciales. Las condiciones iniciales para este sistema de ecuaciones diferenciales se presentan en la Tabla **2-12**.

**Tabla 2-12.** Condiciones iniciales para el sistema de ecuaciones para el reactor PFR.

$[I] = 0.0011 \text{ kmol/m}^3$	$[A] = 0 \text{ kmol/m}^3$	$[M] = 15.8206 \text{ kmol/m}^3$
$\lambda_0 = 0 \text{ kmol/m}^3$	$\lambda_1 = 0$	$\lambda_2 = 0$
$\mu_0 = 0 \text{ kmol/m}^3$	$\mu_1 = 0$	$\mu_2 = 0$
$T = 500 \text{ K}$		

## 2.6. Ajuste modelo cinético reactor industrial

Las condiciones de operación del reactor industrial tipo autoclave ( $p = 1257 \text{ atm}$  y  $T = 323.15 \text{ K}$ ) son distintas a las condiciones reportadas para la cinética ( $p = 2150 \text{ atm}$  y  $T = 500 \text{ K}$ ) como se describió en la Sección 2.5. Por lo anterior se realizó un ajuste de los parámetros cinéticos a las condiciones del reactor industrial utilizando el modelo PFR. Los parámetros que se ajustaron fueron la energía de activación y el factor preexponencial para las reacciones de descomposición de iniciador (Paso 1 en Tabla 2-8) y la reacción entre el monómero y el iniciador activo (Paso 2 en Tabla 2-8). Se eligieron estos cuatro parámetros de estas dos reacciones ya que son las que más influyen en la conversión de etileno y el perfil de temperatura.

Para los parámetros cinéticos de la reacción de descomposición,  $k_{0,d}$  y  $E_{a,d}$ , el ajuste se realizó mediante una función de minimización. Se asumió que se mantenía el mismo perfil de concentración de iniciador a lo largo del reactor que el que reportan Zhuo et al. [2], con una concentración de iniciador a la entrada de  $1.93 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$  y una temperatura de  $323.15 \text{ K}$ . La función que se minimizó se presenta en la (Ec. 2-32) donde  $(|c - \hat{c}|^2)$  representa el error entre los valores del perfil de concentración de iniciador ( $c$ ) y los valores estimados de la concentración  $\hat{c}$  con los parámetros ajustados. El ajuste se desarrolló en MATLAB utilizando la rutina de *fmincon*.

$$f(c) = \left[ \sum_{k=1}^N |c - \hat{c}|^2 \right]^{(1/2)} \quad (\text{Ec. 2-32})$$

Los parámetros cinéticos de la reacción entre iniciador y monómero se estimaron variando entre 1 y 10 veces el valor de  $k_{0,p}$  y entre 1 y 1.2 veces el valor de  $E_{a,p}$  reportados en la cinética (Tabla 2-9), ya que no fue posible un ajuste mediante la función de optimización. Se buscó mantener un perfil característico de temperatura, y sin que la temperatura a la salida del reactor tuviera un valor mayor a  $600 \text{ K}$ .

## 2.7. Distribución de tiempos de residencia, DTR

El comportamiento real de los reactores químicos se desvía normalmente del comportamiento ideal de un reactor CSTR o PFR. Estas desviaciones se deben a la canalización o la recirculación del fluido, o también a zonas muertas dentro del reactor. Lo anterior afecta el contacto y la mezcla entre los fluidos reactivos por lo que se obtienen menores conversiones comparadas con un reactor ideal. El tiempo de residencia es el tiempo que permanece un elemento de fluido dentro del reactor. Una forma para caracterizar flujo no ideal en los reactores químicos es mediante la distribución de tiempos de residencia (DTR), que es una medida de los diferentes recorridos que siguen los elementos del fluido a lo largo del reactor y que de cierta forma permite caracterizar el mezclado. Experimentalmente la DTR de un reactor se determina mediante la inyección en un tiempo  $t = 0$  s de un fluido inerte que se denomina trazador y se registra la concentración en el tiempo de este trazador a la salida del reactor. Existen por lo menos cuatro modos de inyección del trazador para realizar el experimento [54]: en impulso, en escalón, periódica y aleatoria. Por la facilidad en la interpretación de los resultados, los modos de inyección en impulso y escalón son los más utilizadas en los experimentos para determinar la DTR [55] y [56].

- **Experimento de pulso en la entrada:** Se inyecta el trazador mediante un pulso en la corriente de entrada en el reactor en un tiempo lo más corto posible. A la salida se mide la concentración como función del tiempo como se representa en la Figura 2-10.
- **Experimento de escalón en la entrada:** Se inyecta el trazador mediante un escalón en la corriente de entrada y en la salida, se mide la concentración como función del tiempo como se representa en la Figura 2-11.

Se define  $E(t)$  como la función de distribución de tiempos de residencia. Esta función permite establecer el tiempo que los diferentes elementos de fluido han pasado en el reactor. La cantidad  $E(t)dt$  es la fracción de fluido que está saliendo del reactor y que ha estado entre un tiempo  $t$  y  $t + dt$  dentro del reactor.

La integral de la función de DTR,  $\int_{t_1}^{t_2} E(t) dt$ , también se interpreta como la fracción de fluido que sale del reactor y que ha estado dentro del reactor entre el tiempo  $t_1$  y  $t_2$ . Para un tiempo infinito, todas las fracciones del fluido han salido del reactor, así que:

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad (\text{Ec. 2-33})$$

A partir del primer momento que representa el promedio de la función DTR, el tiempo promedio se calcula mediante (Ec. 2-36).

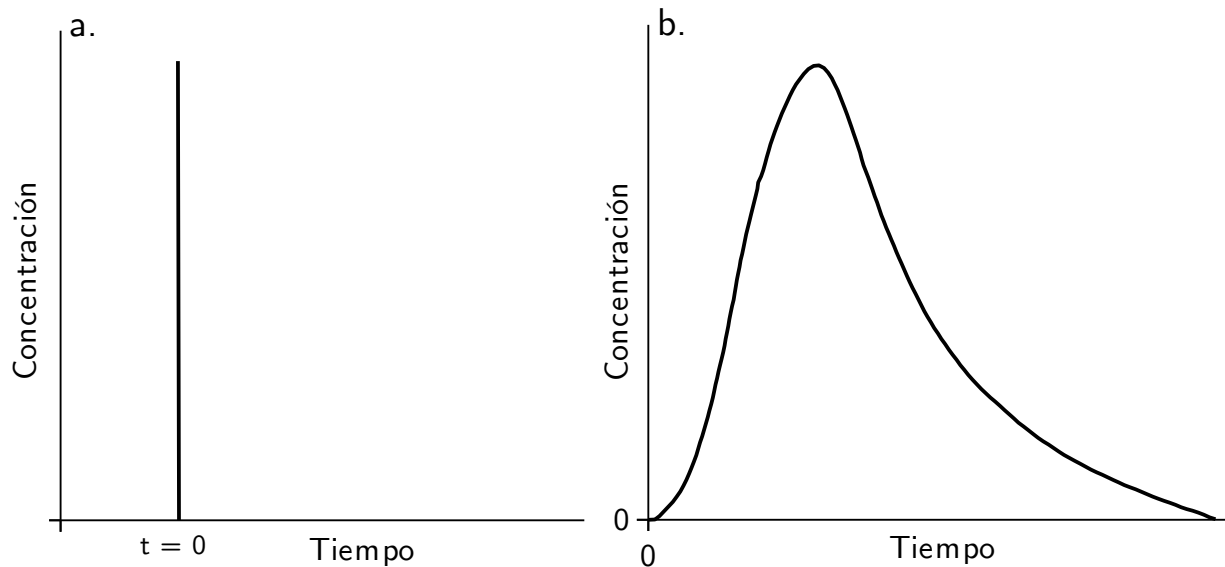
El segundo momento de la DTR corresponde a la varianza (Ec. 2-34), que indica que tan amplia o estrecha es al DTR.

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - t_m)^2 E(t) dt \quad (\text{Ec. 2-34})$$

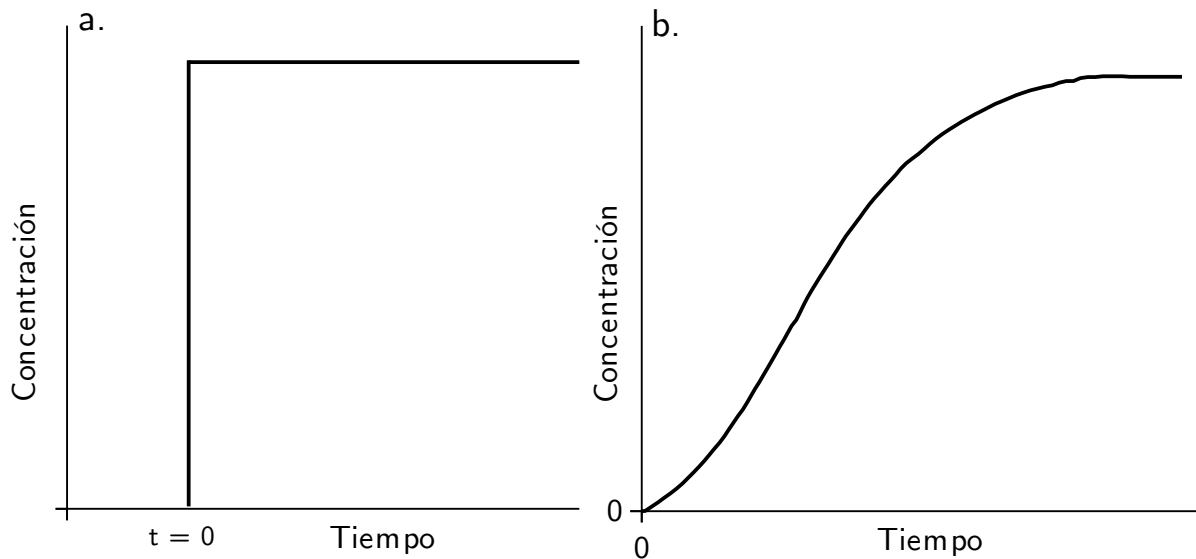
Para un flujo volumétrico  $v_0$ , un volumen del reactor  $V$  y densidad constantes, además en ausencia de efectos de dispersión se puede demostrar que [55]:

$$t_m = \tau = \frac{V}{v_0} \quad (\text{Ec. 2-35})$$

$$t_m = \int_0^{\infty} tE(t) dt \quad (\text{Ec. 2-36})$$



**Figura 2-10.** Perfiles de concentración del trazador. En **a.** se muestra el perfil de inyección del impulso en la entrada del reactor, en **b.** se muestra el perfil de respuesta al impulso a la salida del reactor.



**Figura 2-11.** Perfiles de concentración del trazador. En **a.** se muestra el perfil de inyección del escalón a la entrada del reactor, en **b.** se muestra el perfil de respuesta al escalón a la salida del reactor.

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (\text{Ec. 2-37})$$

Para el modelo de la DTR de  $n$ - reactores de tanques de igual tamaño en serie, el número de CSTR en serie que representa un reactor real se calcula en la (Ec. 2-38). Generalmente  $n$  no es un número entero, así que  $n$  se aproxima al número entero mayor que le sigue.

$$n = \frac{\tau^2}{\sigma^2} \quad (\text{Ec. 2-38})$$

La DTR a partir del modelo de  $n$ -tanques en serie, se calcula mediante la (Ec. 2-39).

$$E(t) = \frac{t^{n-1}}{(n-1)!t_i^n} e^{-t/t_i} \quad (\text{Ec. 2-39})$$

donde  $t_i = \tau/n$

## 3. Análisis y resultados

En este capítulo se presentan los principales resultados que se obtuvieron en el desarrollo de esta tesis. Una primera sección se comienza validando un modelo para un reactor de flujo pistón que incluye en la cinética el método de los momentos. Esta validación se realiza con resultados ya existentes en la literatura. Una vez validado este modelo, las constantes cinéticas se ajustaron con el fin de representar las condiciones que se tienen en un reactor autoclave. Luego se presentan los resultados que se obtuvo en las simulaciones CFD en estado estacionario y estado transitorio para obtener la DTR en cinco casos de simulación. Por último a partir de los resultados de la DTR, se muestra los efectos de la variación del tiempo de residencia en un reactor tubular y cómo esto afecta la polidispersidad del polímero.

### 3.1. Verificación del modelo reactor PFR

Se desarrolló un modelo de un reactor PFR para representar el proceso de polimerización. El primer paso en el desarrollo del modelo fue verificarlo comparando sus resultados con los datos que presentan Zhou et al. [2] de una simulación CFD con simetría axial para una reacción de polimerización. Los resultados de perfiles a lo largo del reactor en dicho artículo corresponden a la línea central del reactor, los cuales son los datos de verificación con el modelo de esta investigación.

En la Figura **3-1 a.** se comparan las predicciones de Zhou et al. y de este trabajo para el perfil de la concentración de iniciador. Se aprecia un comportamiento muy similar para ambos casos, donde aproximadamente en los primeros 5 m del reactor se consume totalmente el iniciador. La leve diferencia que se obtiene en este perfil, se debe a que esta investigación no tuvo en cuenta el término difusivo en la ecuación de especies y momentos, además el modelo CFD de [2] considera turbulencia. A pesar de estas diferencias, la similitud entre ambos perfiles sugiere que se logró un buen dominio sobre el mecanismo cinético.

Otra variable importante en el proceso de polimerización es la temperatura dentro del reactor, ya que las reacciones de polimerización son muy sensibles a las variaciones de esta. En la Figura **3-1 b.** se muestra el perfil axial de temperatura en el reactor tubular, el cual va aumentando en los primeros 5 m y se mantiene casi constante hasta la salida del reactor. Para el modelo CFD de Zhou et al. la temperatura a la salida del reactor es de 628 K, mientras que para el modelo PFR se obtuvo con un valor de 631 K el cual representa solo

una diferencia de 0.4% con respecto al modelo CFD.

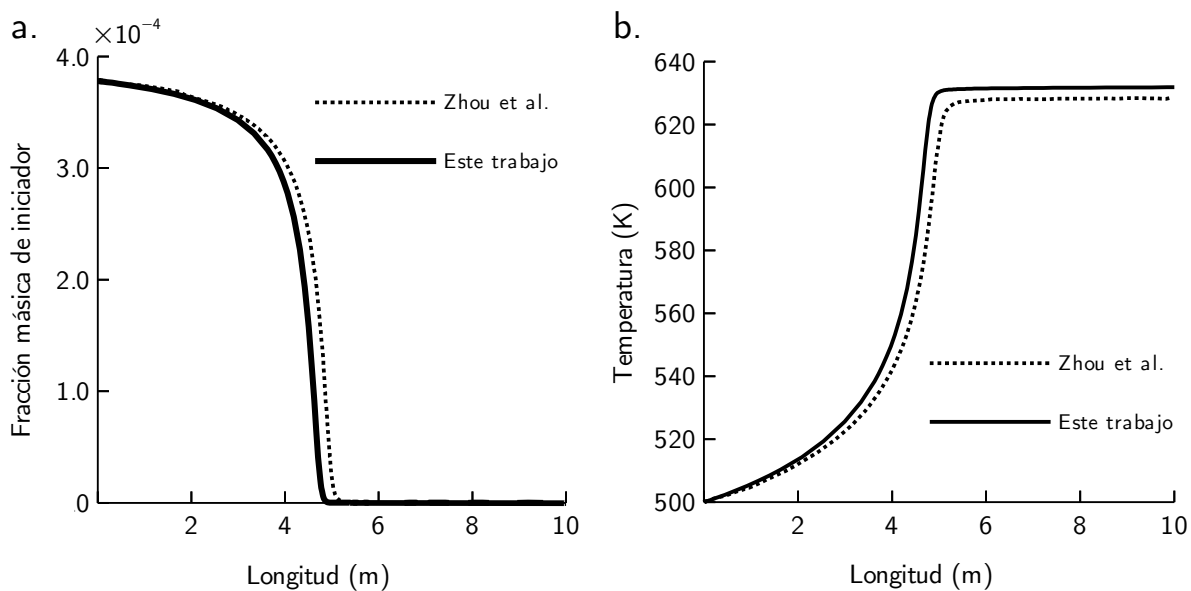
La conversión de monómero hacia polímero está fuertemente ligada a la temperatura, como se puede ver en la Figura **3-2 a.**, el perfil axial de conversión presenta un comportamiento similar al de temperatura. Para este perfil, el modelo PFR predice una conversión máxima a la salida del reactor de 9.80%, mientras el modelo CFD de [2], los datos de verificación presenta una conversión de 9.53% lo que representa una muy buena aproximación del modelo PFR, respecto al modelo desarrollado en CFD por Zhou et al.

En cuanto a la predicción de las propiedades del polímero, la Figura **3-2 b.** muestra el índice de polidispersidad. El índice de polidispersidad inicia en un valor aproximado de 1.92, y en los dos primeros metros del reactor va aumentando lentamente. Luego aumenta rápidamente y alrededor de los 5 m presenta un pico, cae un poco el valor y luego permanece casi constantemente hasta un valor final a la salida del reactor de 2.30 para el modelo PFR, mientras que el modelo CFD predice un valor de 2.35. En este perfil, se observa una gran diferencia a partir de los 4.8 m, donde el modelo PFR predice el pico más rápido mientras que el modelo CFD lo tiene alrededor de los 4.9 m. Este pico se debe a las altas velocidades de reacción que se dan en ese punto y principalmente por la reacción de transferencia de cadena al monómero como se muestra en la Figura **3-3 a.**, la cual de cierta manera amplía la distribución de productos convirtiendo polímero vivo  $R_x$  a polímero muerto  $P_x$ .

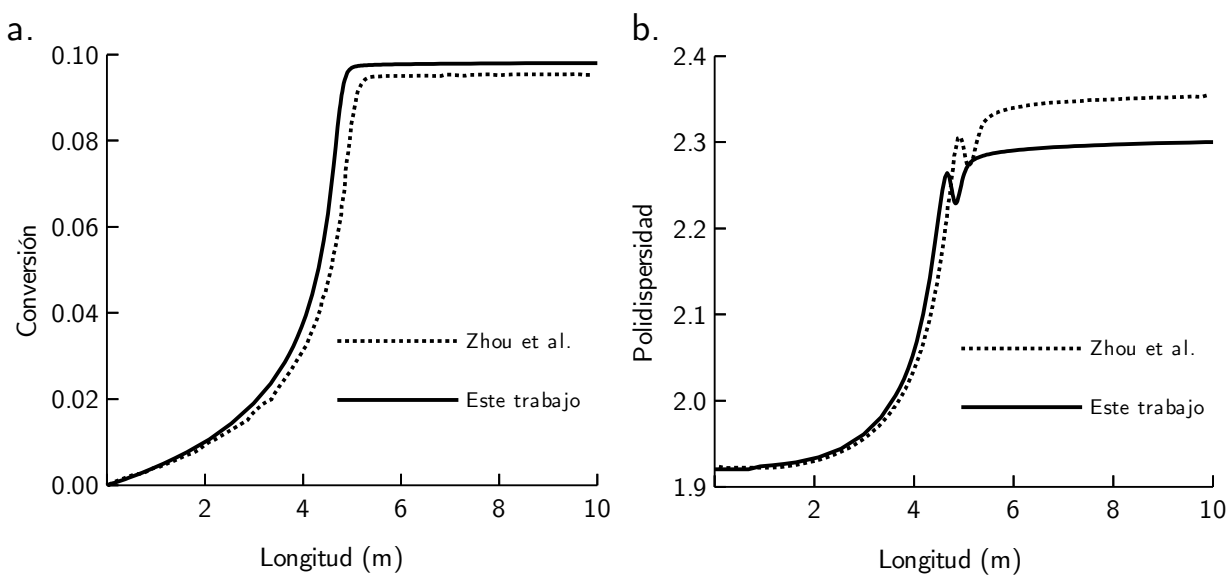
En la Figura **3-3 b.** se muestra el perfil del peso molecular promedio en masa (o peso) para el modelo PFR. Se observa que al entrar al reactor, rápidamente se forma polímero de mayor peso molecular del orden de  $9.6 \times 10^4$  kg/kmol. Este comportamiento se debe a las condiciones no isotérmicas que se presentan en la primera mitad del reactor [2] donde la temperatura va aumentando como se muestra en la Figura **3-1 b.** Luego, el peso molecular del polímero disminuye hacia la mitad del reactor para finalmente mantenerse en un valor constante de  $4.6 \times 10^4$  kg/kmol hacia la salida del reactor.

El índice de polidispersidad se puede afectar por los efectos difusivos y la turbulencia que interfieren de cierto modo en la concentración de las especies y la velocidad de reacción, lo que podría hacer que modelo PFR se anticipa al comportamiento que muestra el modelo de Zhou et al. [2].

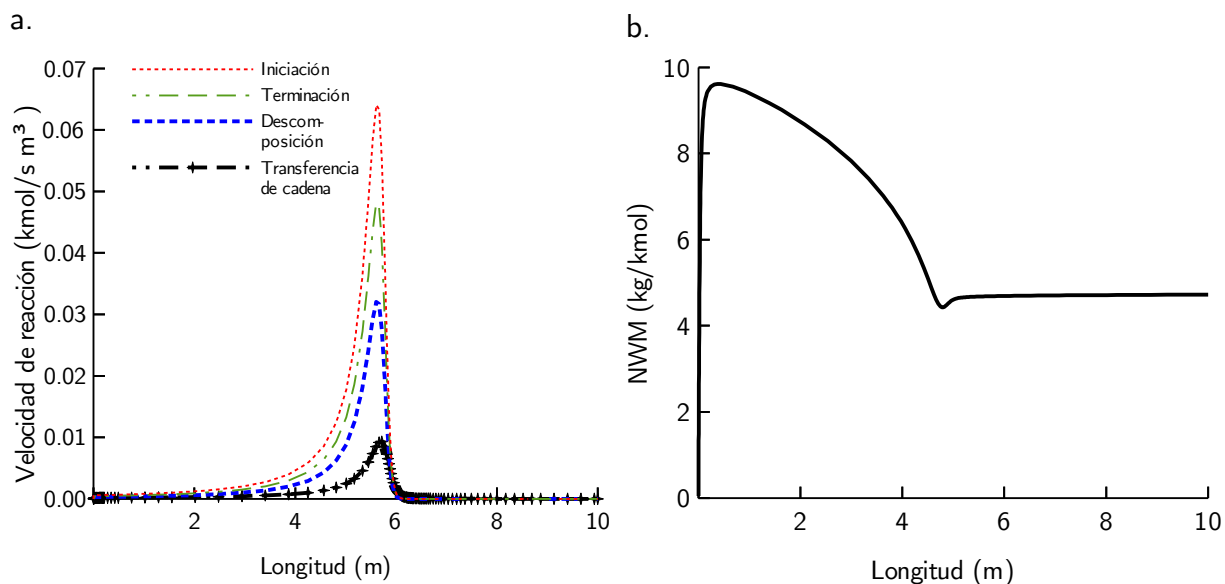
Con los resultados que se obtienen en la verificación del modelo PFR para el reactor tubular, se puede afirmar que este modelo reproduce de forma aproximada el comportamiento que presenta el modelo CFD presentado en [2]. Por lo tanto se puede garantizar la correcta implementación del modelo PFR y uso del método de los momentos en las simulaciones siguientes.



**Figura 3-1.** Verificación del modelo cinético donde se compara el resultado de este trabajo con el reportado en [2]. En **a.** se muestra el perfil axial de fracción másica de iniciador. En **b.** perfil axial de temperatura.



**Figura 3-2.** Verificación del modelo PFR donde se compara el resultado de este trabajo con el reportado en [2]. En **a.** se muestra el perfil axial de conversión de monómero. En **b.** perfil axial de polidispersidad.



**Figura 3-3.** En **a.** Perfiles axiales de velocidad de reacción para el reactor con el modelo PFR. En **b.** Perfil del peso molecular en masa para el modelo PFR.

## 3.2. Ajuste modelo cinético reactor industrial

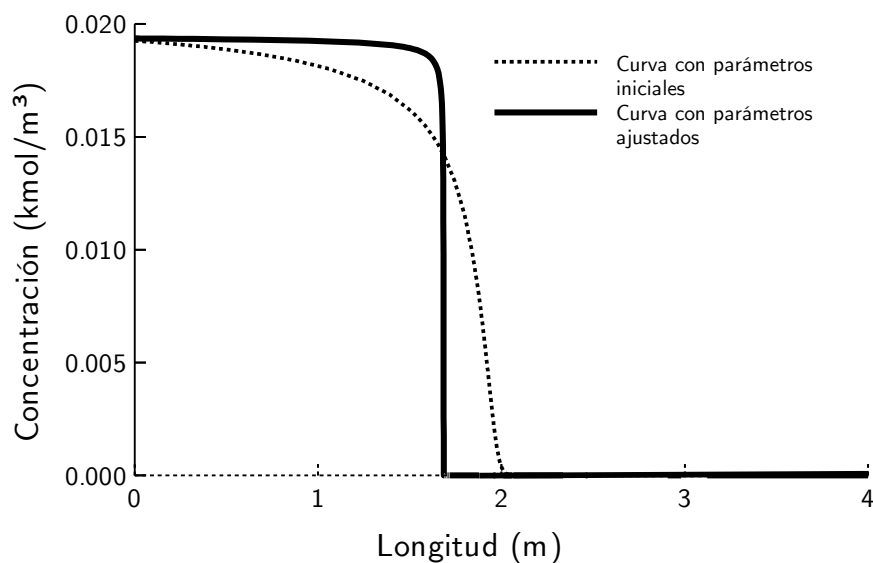
En la Tabla 3-1 se presentan los valores de los parámetros cinéticos ajustados como se describió en la Sección 2.6. El cambio más significativo es en el factor preexponencial del paso uno el cual se aumentó en siete órdenes de magnitud. Los valores de la energía de activación ajustados fueron muy similares a los que reportan Zhou et al. [2].

**Tabla 3-1.** Parámetros cinéticos ajustados

Variable	Valor inicial	Valor ajustado
$k_{0d}$	$6.639 \times 10^{15} \frac{1}{s}$	$2.613 \times 10^{22} \frac{1}{s}$
$k_{0p}$	$5.887 \times 10^7 \frac{m^3 s}{kmol}$	$5.887 \times 10^8 \frac{m^3 s}{kmol}$
$E_{ad}$	$1.612 \times 10^5 \frac{kJ}{kmol}$	$1.606 \times 10^5 \frac{kJ}{kmol}$
$E_{ap}$	$2.970 \times 10^4 \frac{kJ}{kmol}$	$3.262 \times 10^4 \frac{kJ}{kmol}$

En la Figura 3-4 se comparan el perfil de concentración de iniciador (curva con parámetros iniciales), y el perfil con los parámetros cinéticos ajustados. Se aprecia que las dos curvas

tienen los mismos valores al comienzo y al final del reactor. Además el punto de quiebre sucede cerca a 1.5 m en el reactor para ambas simulaciones. Sin embargo, existen diferencias evidentes entre ambas curvas, a pesar de diversos intentos por mejorar el ajuste mediante cambios en el proceso de optimización. A pesar de lo anterior se debe considerar que las simulaciones que se realicen con los datos cinéticos ajustados permiten tener una idea general del efecto del mezclado en el proceso de polimerización.



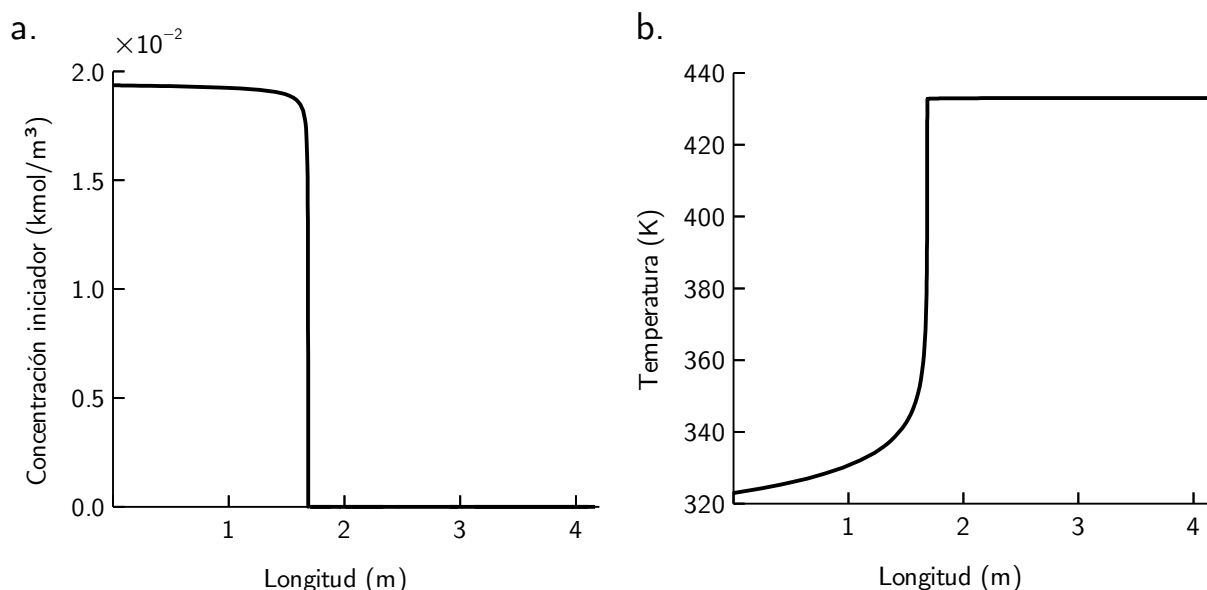
**Figura 3-4.** Perfiles de concentración de iniciador para la curva con los parámetros cinéticos iniciales y la curva con los parámetros ajustados.

### 3.3. Simulación PFR del reactor industrial

El reactor autoclave que se simuló en este trabajo, puede tener características de flujo tanto de un reactor tipo CSTR ya que contiene un sistema de agitación, pero también puede tener características de un reactor tipo PFR dado que posee una relación de longitud sobre diámetro  $L/D = 11$ . En esta investigación se eligió primero simular el reactor autoclave industrial aplicando el modelo PFR, para el cual se tomó la cinética con los parámetros cinéticos ajustados para las condiciones de este reactor que se mostraron en la Sección 3.2.

El perfil de concentración de iniciador presenta un comportamiento similar al caso de verificación de la Sección 3.1, como se muestra en la Figura 3-5 a. Para este reactor industrial, el iniciador se consume lentamente en los primeros 1.5 m, para luego descender rápidamente y consumirse totalmente hacia los 1.7 m. Este comportamiento del iniciador, favorece el aumento rápido de la temperatura en el reactor como se muestra en la Figura 3-5 b.

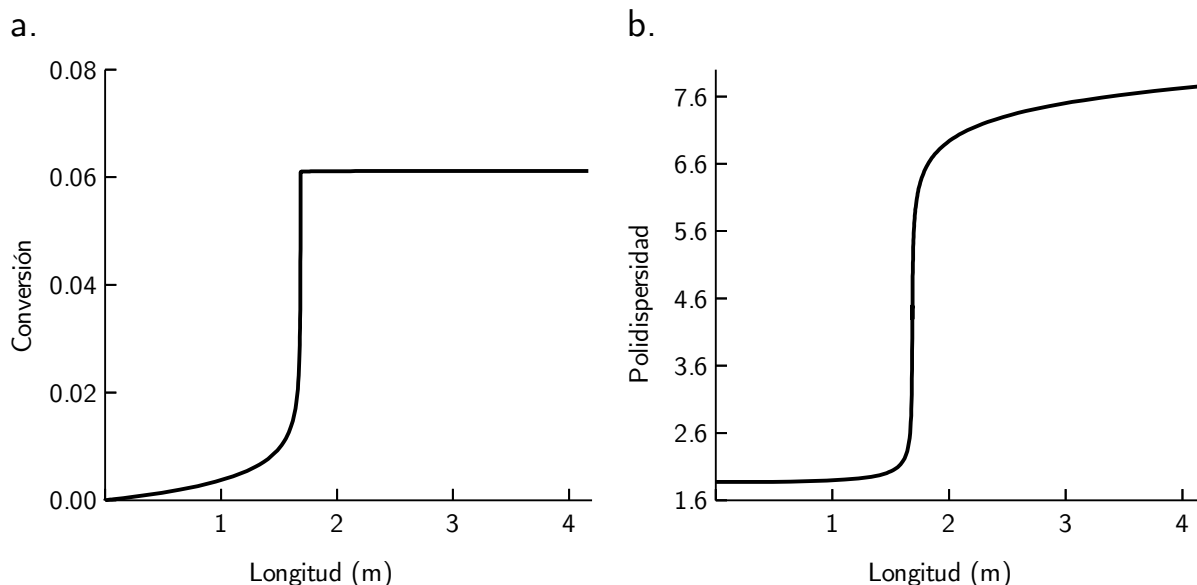
La conversión de monómero en el reactor **3-6 a.**, muestra el comportamiento similar al que sigue la temperatura, como se había mencionado en el caso anterior de simulación en la Sección 3.1, la conversión esta muy ligada a la temperatura. Entre los 0-1 m de reactor, la conversión va aumentando lentamente, cuando está entre 1-1.5 m, la conversión aumenta rápidamente, para luego permanecer constante en un valor de 0.063. La polidispersidad, como se aprecia en la Figura **3-6 b.**, en el reactor industrial comienza a aumentar lentamente desde un valor inicial de 1.8. Hacia los 1.5 m, aumenta rápidamente la polidispersidad hasta aproximadamente 2 m del reactor, y luego continua aumentando el valor lentamente hasta un índice de polidispersidad de 7.5. El índice de polidispersidad a la salida del reactor están en el rango de valores normales para los reactores autoclave que es entre 4 y 20 [14], incluso pueden obtener valores de 30 [19]. El aumento del índice de polidispersidad, se debe en gran medida a la reacción de transferencia de cadena al polímero [14]. Sin embargo, esta reacción no se incluyó en el modelo cinético. La explicación al aumento de polidispersidad en el modelo PFR, se debe a los parámetros cinéticos ajustados para la reacción de propagación, la cual influye sobre la polidispersidad. Sin embargo, a pesar de que se tienen problemas en la magnitud de la polidispersidad, se logra estimar una tendencia similar a lo reportado en la literatura [1, 2]. El índice de polidispersidad, refleja qué tan amplia es la distribución de las cadenas del polímero. Se considera que una polidispersidad muy grande, no es conveniente para la calidad del LDPE, pues afecta el brillo y la transparencia [19].



**Figura 3-5.** Perfiles axiales según modelo PFR con cinética ajustada para el reactor tubular industrial. **a.** concentración de iniciador. **b.** temperatura.

En la Figura **3-7** se muestra el perfil peso molecular promedio en masa (o peso) para el

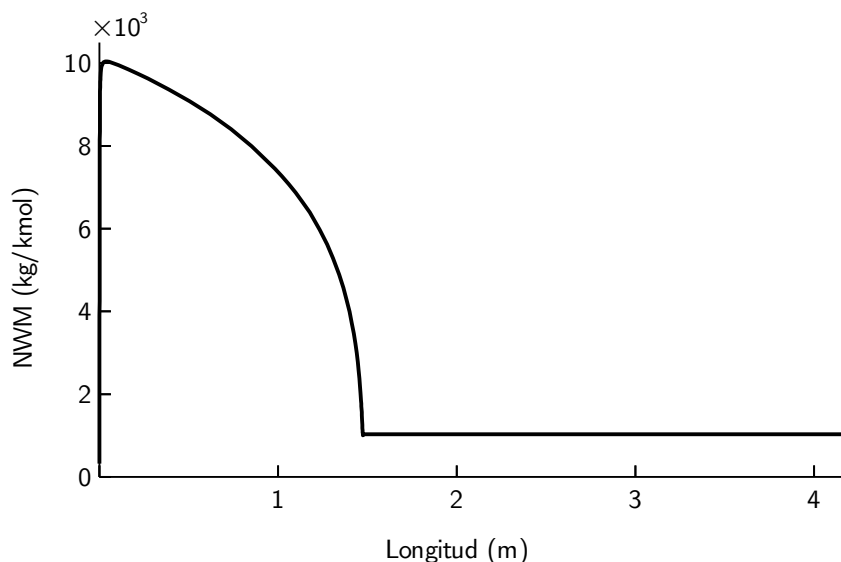
modelo PFR para el reactor tubular industrial. Este perfil tiene un comportamiento similar al perfil mostrado en la Figura 3-3 b., donde al inicio del reactor se forma polímero de mayor peso molecular del orden de  $10 \times 10^3$  kg/kmol. Como se explicó anteriormente en la Sección 3.1, este comportamiento se debe a las condiciones no isotérmicas que se presentan en la primera mitad del reactor. Luego el peso molecular del polímero disminuye hacia la mitad del reactor para finalmente mantenerse en un valor constante de  $1.02 \times 10^3$  kg/kmol hacia la salida del reactor. El peso molecular promedio en masa del LDPE puede variar entre  $10^3$  y  $10^6$  kg/kmol [14]. Para el caso del reactor tubular industrial se obtiene un polímero con bajo peso molecular comparado con el resultado que se obtiene en el reactor del modelo PFR, presentado en la Sección 3.1, que es del orden de  $9.5 \times 10^5$  kg/kmol. Este bajo peso molecular en el reactor tubular industrial se debe a que el reactor opera a una menor temperatura y presión. Sin embargo el perfil de peso molecular promedio en número es muy similar al del reactor del modelo PFR.



**Figura 3-6.** Perfiles axiales según modelo PFR con cinética ajustada para el reactor tubular industrial. **a.** conversión de monómero. **b.** polidispersidad.

### 3.4. Simulación en CFD del reactor industrial

Se realizó una simulación en CFD teniendo en cuenta la reacción de descomposición del iniciador y la reacción de iniciación del polímero con los parámetros cinéticos ajustados. Se asumió una operación isotérmica a una temperatura de 433.15 K dado que no se incluyó la



**Figura 3-7.** Peso molecular en número para el modelo PFR para el reactor tubular industrial.

reacción de propagación la cual es exotérmica. Los altos tiempos de cálculo, debido a que las escalas características de tiempo de las distintas reacciones son muy distintas, no permitieron el uso del método de los momentos en CFD para las instalaciones de cómputo que se utilizaron en esta investigación. La estrategia que se utilizó, entonces, fue realizar la simulación CFD con las primeras dos reacciones para estudiar el efecto de cambios en la geometría del reactor en la fluidodinámica del mismo. Mediante un análisis posterior que combinó la información fluidodinámica obtenida mediante CFD con el modelo PFR se buscó capturar los principales efectos de la mezcla en el proceso como se describe a continuación. Otras aproximaciones que se realizaron fueron: (1) La simulación se realizó en estado estacionario; (2) La inyección de iniciador se realizó en la zona tope y en la zona fondo mediante términos fuentes de momento y masa.

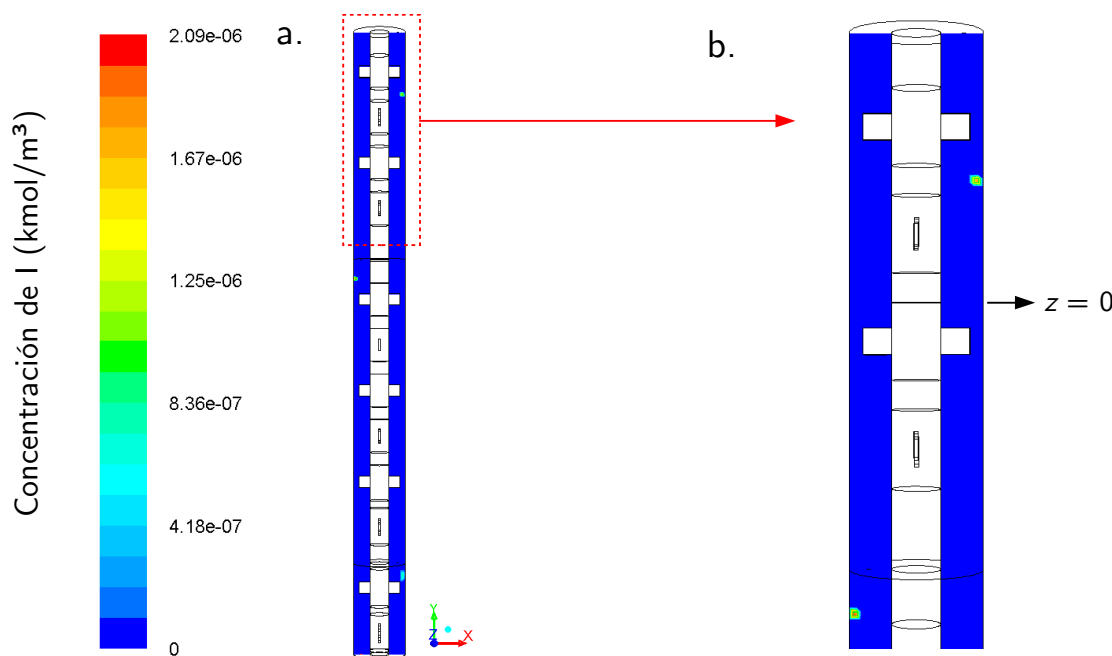
En la Figura 3-8 se muestran los contornos de concentración de iniciador en un plano en dirección axial ( $z = 0$ ). Se aprecia del contorno que el iniciador se consume inmediatamente al entrar al reactor. Este rápido consumo está de acuerdo con la alta velocidad de reacción de descomposición de iniciador que se observó a más altas temperaturas y que se describió en la Sección 3.1.

En la Figura 3-9 a. se aprecian los contornos de concentración del radical  $R$  en un plano axial ( $z = 0$ ). Las mayores concentraciones de este radical ocurren en las inyecciones de iniciador como se ve en la Figura 3-9 y en la Figura 3-10, ya que a partir del iniciador activo  $A$  se produce el polímero vivo  $R$ . Fuera de las zonas de inyección de iniciador y de etileno, la concentración de  $R$  se mantiene constante en las dos primeras zonas del reactor

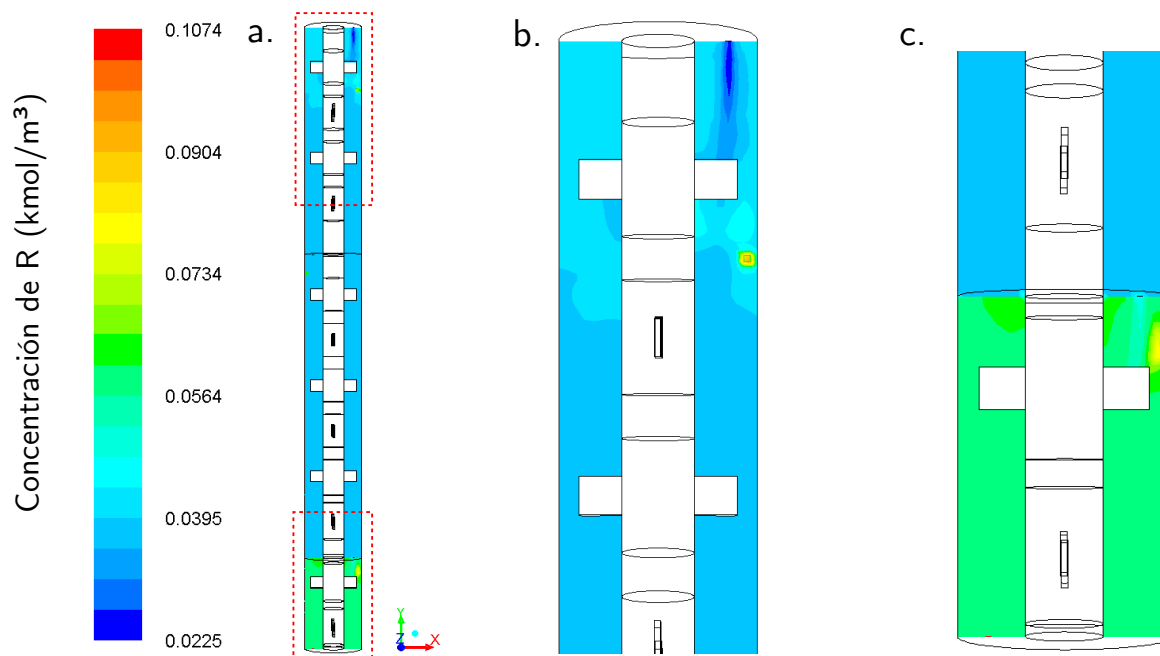
hasta la zona fondo, donde la concentración aumenta por la última entrada de iniciador, como se observa en la Figura 3-9 c.

La Figura 3-11 muestra los contornos de velocidad a lo largo de un plano axial ( $z = 0$ ) central en dirección  $y$ , para la simulación con una velocidad de agitación 350 RPM y con la inyección de etileno en la zona media direccionado en  $x$ . En esta figura se pueden apreciar las zonas de alta velocidad que se dan en el tope donde entra el etileno a una velocidad aproximada de 24 m/s, en el orificio superior donde se comunican la zona tope y la zona media, la segunda inyección de etileno y por último en la zona del orificio inferior. Estas zonas de alta velocidad favorecen la mezcla entre el iniciador y el monómero.

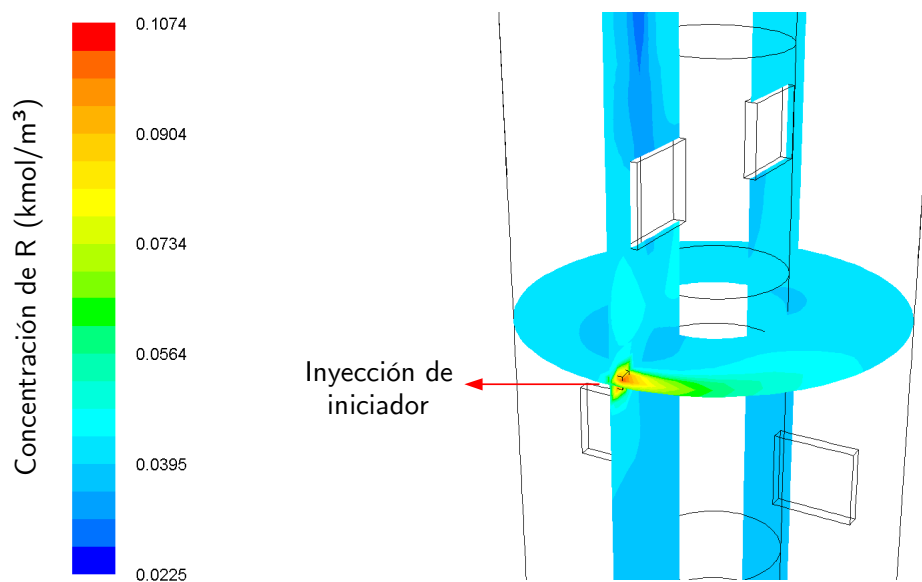
El flujo alrededor de las aspas, se predice con la técnica MRF. En la Figura 3-12 a. se muestran los contornos coloreados por velocidad sobre las aspas y el eje del agitador en la zona tope, que dan cuenta del movimiento rotacional de las aspas que se aplicó mediante la técnica MRF. Para 350 RPM, la velocidad en las puntas de las aspas es de aproximadamente 6 m/s y para 700 RPM la velocidad es de aproximadamente 11.5 m/s como se muestra en la Figura 3-12 b. En algunas zonas sobre eje, se puede apreciar una velocidad de 0 m/s, esto se debe a que en la técnica MRF, solo captura el movimiento relativo sobre las paredes adyacentes a la zona de fluido que se eligió como MRF, en este caso alrededor de las aspas. La transferencia de cantidad de movimiento se realiza entonces a través de las distintas zonas del fluido.



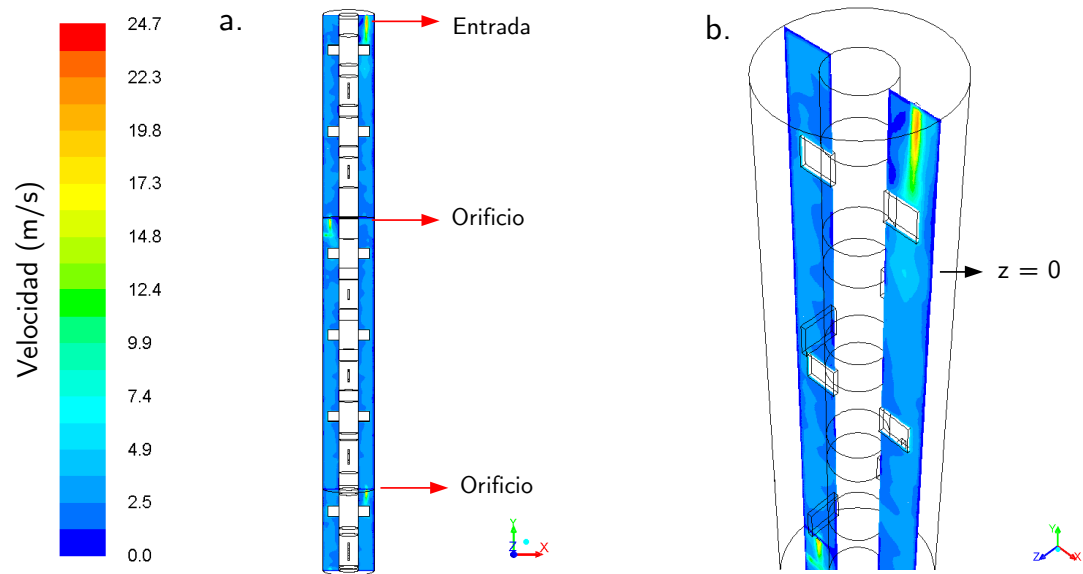
**Figura 3-8.** Contornos de concentración de iniciador. **a.** Contornos a lo largo del reactor ( $z = 0$ ). **b.** detalle en la zona tope del reactor.



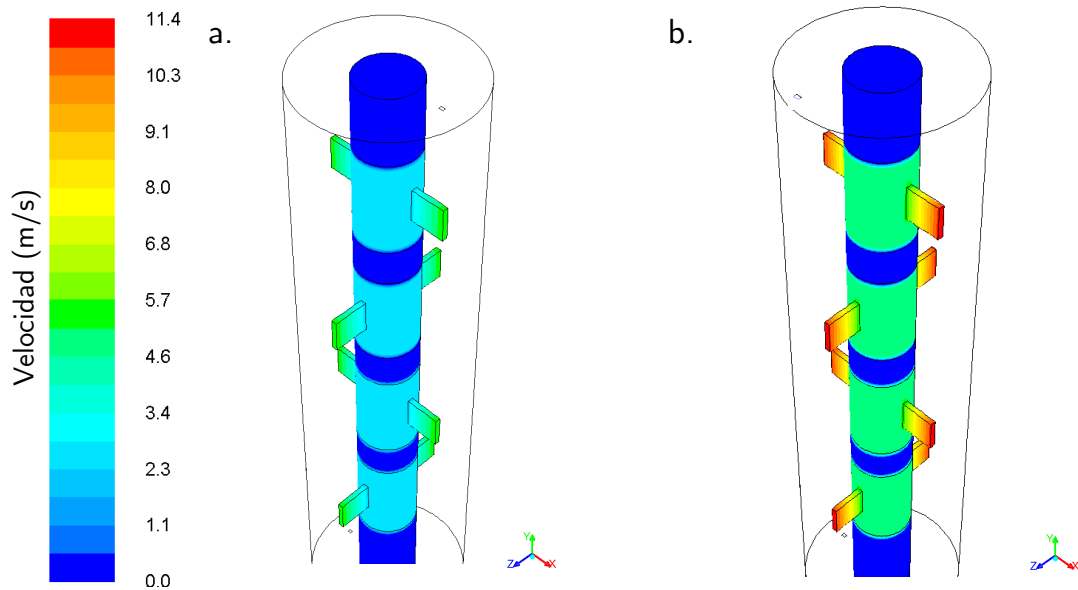
**Figura 3-9.** Contornos de concentración de  $R$  (el cual representa el polímero vivo en el reactor). a. A lo largo de un plano axial. b. En la zona tope. c. En la zona fondo.



**Figura 3-10.** Contornos de concentración de  $R$  en la zona donde se inyecta el iniciador en la zona tope.



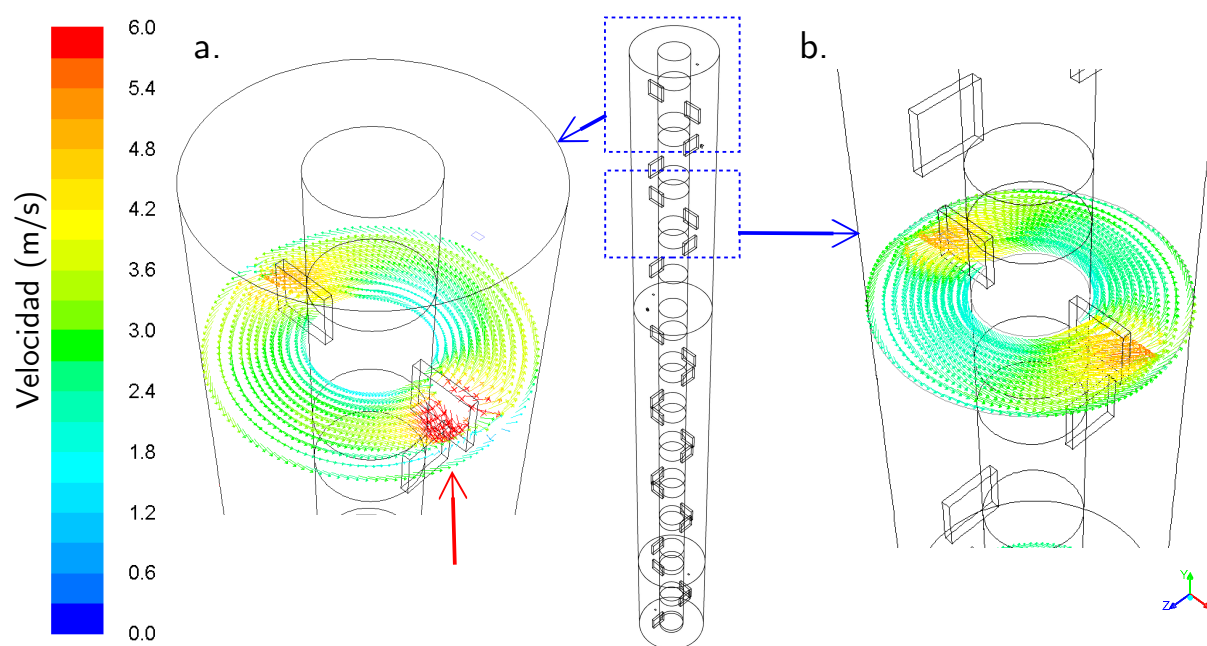
**Figura 3-11.** Contornos de velocidad para una agitación de 350 RPM. En **a.** se muestran en un plano axial ( $z = 0$ ) a lo largo reactor. En **b.** se muestran en detalle en la zona tope del reactor.



**Figura 3-12.** Contornos de velocidad sobre las aspas del reactor en la zona tope. En **a.** para el Caso I que tiene una velocidad de agitación de 350 RPM. En **b.** para el Caso II que tiene una velocidad de agitación de 700 RPM.

En la Figura 3-13 se muestran los vectores de velocidad que evidencian el movimiento rotatorio del fluido sobre las aspas en dos puntos de la zona tope. En la Figura 3-13 a. se muestra los vectores de velocidad para las primeras aspas. Se aprecia una velocidad alta (como se señala), esto es debido a que el inyector de etileno está cerca de las aspas y afecta el flujo alrededor de estas aspas. En la Figura 3-13 b., se muestra los vectores sobre las aspas en la mitad de la zona tope. Se aprecia que el flujo alrededor de las aspas es más uniforme.

Las simulaciones CFD permiten calcular el campo de velocidades al interior del reactor. Específicamente dan cuenta de diferencias de velocidades al interior, cuando se aumenta la velocidad de agitación en el reactor. El uso de una cinética simplificada sugiere que el iniciador se consume rápidamente luego de su inyección en el reactor. Para continuar estudiando la fluidodinámica en el reactor, se utilizó el método de distribución de tiempos de residencia que se explica en la siguiente sección.



**Figura 3-13.** Vectores de velocidad sobre aspas en la zona tope del reactor para una agitación de 350 RPM. En **a.** cerca de donde se da la inyección de iniciador. En **b.** hacia la mitad de la zona tope.

### 3.5. Distribución de tiempos de residencia

A partir de la simulación CFD en estado estacionario, se realizó la inyección de un pulso de trazador en 0.1 s y se continuó con la simulación en estado transitorio con un de paso de

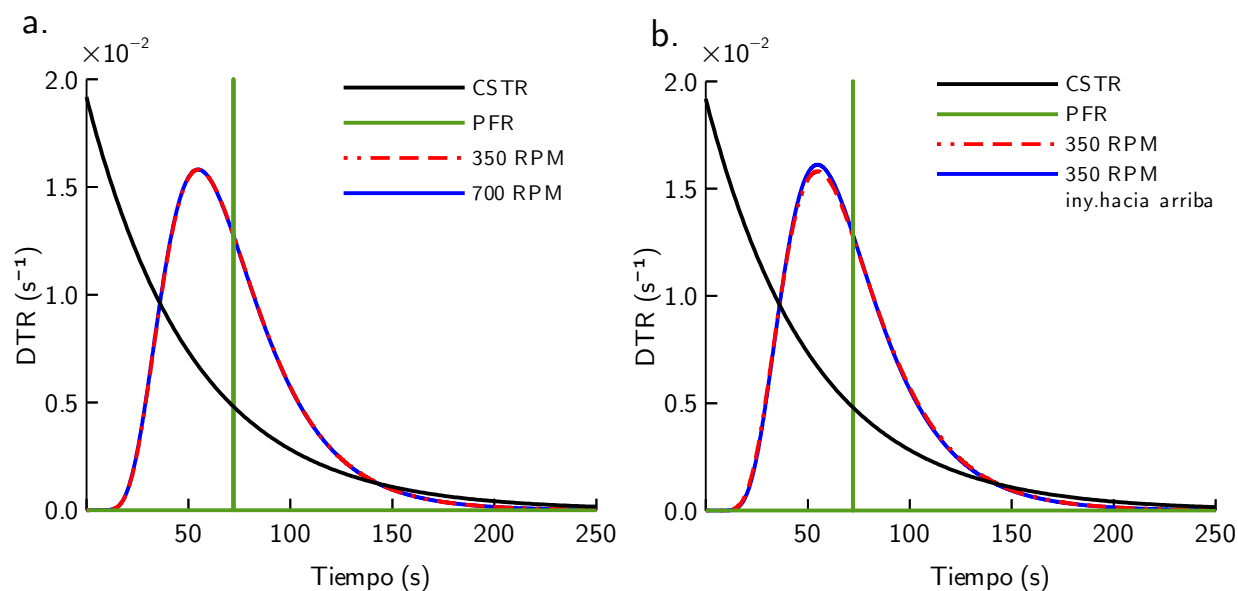
tiempo de 0.1 s como se explicó en detalle en la Sección 2.7. Con este paso de tiempo se garantizó la convergencia antes de 20 iteraciones en cada paso hasta un tiempo transitorio simulado de 250 s. Las simulaciones en estado transitorio se demoraron alrededor de 26 horas cada una trabajando en un computador con un procesador de dos núcleos a 3.06 GHz y 4GB de memoria RAM. Se registró la concentración del trazador en la salida y a partir de estos datos se obtuvieron las curvas de DTR para los cinco casos que se estudiaron en esta investigación.

En la Figura **3-14 a.** se comparan las DTR calculadas mediante CFD para los casos I y II. Adicionalmente se presentan la DTR teórica para un CSTR y un PFR del tamaño del reactor en la simulación CFD. Se observa que CFD logra capturar el comportamiento esperado en este tipo de reactores en los cuales dada su gran magnitud en la dimensión axial se observa un retraso en la aparición de la señal de trazador a la salida del reactor de alrededor de 15 s, lo que sugiere que el comportamiento del reactor puede estar entre un reactor ideal PFR y uno CSTR para todos los casos de simulación. La canalización o cortocircuito en un reactor se evidencia por la presencia de varios picos en la curva de la DTR como se observa en las curvas DTR para este reactor, no se presenta canalización. La recirculación o puntos muertos se evidencia con una curva temprana (decaimiento rápido) en la DTR. Se determina que no hay zonas de recirculación en este reactor.

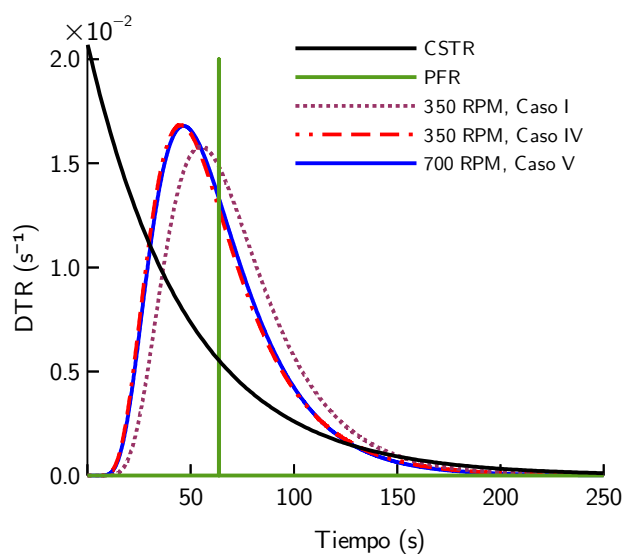
En la Figura **3-14 b.** se comparan la DTR para el caso en que se realiza la inyección de etileno en dirección  $y$ . Se puede observar que la DTR para ambos casos, con inyección en dirección  $x$  y en dirección  $y$ , es muy similar, y solo hay una leve diferencia en el pico, lo que sugiere un pequeño cambio en la fluidodinámica del reactor. Similar a los casos I-III, en la Figura **3-15** se muestra la DTR para dos, IV y V en la Tabla **2-3**, para los cuales el volumen del reactor es menor y se compara con la DTR para el caso I. Se aprecia que una disminución en el volumen (casos IV y V), el comportamiento del reactor tiende más hacia la curva del reactor CSTR, lo que sugiere un mejor mezclado. También se observa en las Figuras **3-14** y **3-15** que no hay un cambio apreciable en la DTR cuando se aumenta la velocidad de agitación de 350 RPM a 700 RPM. Sin embargo, se comprobó que para velocidades de agitación mayores a 700 RPM, hay cambios apreciables en la DTR.

En la Tabla **3-2**, se compara el valor del tiempo de residencia ( $\tau$ ) calculado con base en el flujo volumétrico y el volumen del reactor con el tiempo de residencia promedio ( $\tau_m$ ) calculado con base en la DTR. Se incluyen además los valores de la varianza ( $\sigma^2$ ) y el número de reactores tipo CSTR en serie ( $n$ ) que presentarían el mismo comportamiento para la DTR que se obtuvo a partir de las simulaciones CFD. Los casos de simulación con un volumen de reactor mayor, el número de reactores CSTR que modelan la DTR es seis, mientras que para los casos de simulación con un volumen menor en 11.5 %, el número de reactores CSTR es cinco.

Los resultados en la Tabla 3-2 muestran una gran similitud entre el valor de tiempo de



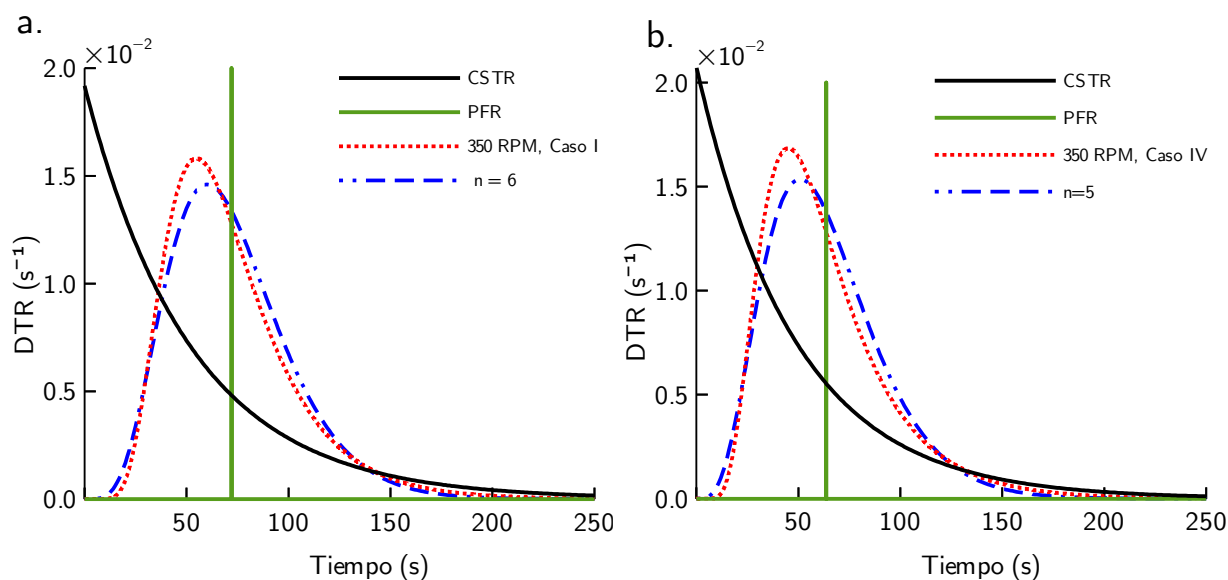
**Figura 3-14.** Distribución de tiempos de residencia para un volumen de reactor mayor. En **a.** casos I y II. En **b.** casos I y III. Se comparan con la DTR para reactores ideales.



**Figura 3-15.** Distribución de tiempos de residencia para un volumen de reactor menor casos IV y V. Se comparan con la DTR para reactores ideales y con el caso I.

residencia calculado con base en la geometría y el que se calcula a partir de la DTR. Sin embargo, la varianza tiende a ser mayor para el reactor de mayor volumen. De esta manera la varianza es 980.03 en el Caso I y 973.71 en el Caso IV. Lo anterior sugiere un mejor mezclado para el menor volumen.

En la Figura **3-16** a. se compara la DTR para el reactor de mayor volumen donde para el Caso I  $n = 5.26 \approx 6$ . La Figura **3-16** b. se compara la DTR para el reactor de menor volumen donde para el Caso IV  $n = 4.14 \approx 5$ . Para ambos casos se observa que la curva DTR que se obtiene mediante el modelo de  $n$ -tanques logra predecir el mismo comportamiento de la DTR real del reactor que se obtuvo mediante CFD. Sin embargo, el valor máximo en la curva DTR, es menor para el caso en que se calcula mediante el modelo de  $n$ -tanques en serie. Esta diferencia se debe quizás a efectos numéricos y el número de cifras significativas que tiene en cuenta el modelo CFD. Sin embargo, el área bajo las curvas tienden a ser aproximadamente iguales. Se puede observar que parte del área bajo la curva de la DTR que se obtiene con el modelo CFD y que el modelo de  $n$ -tanques no logra alcanzar en el máximo, se compensa en parte más adelante hacia los 65 s donde la curva DTR del modelo de  $n$ -tanques es algo mayor que la curva DTR del modelo CFD.



**Figura 3-16.** Comparación de la DTR que se obtiene en CFD, con la DTR del modelo de  $n$ -tanques en serie. En **a.** para el caso del reactor con un volumen mayor (Caso I). En **b.** para el caso del reactor con un volumen menor (Caso IV).

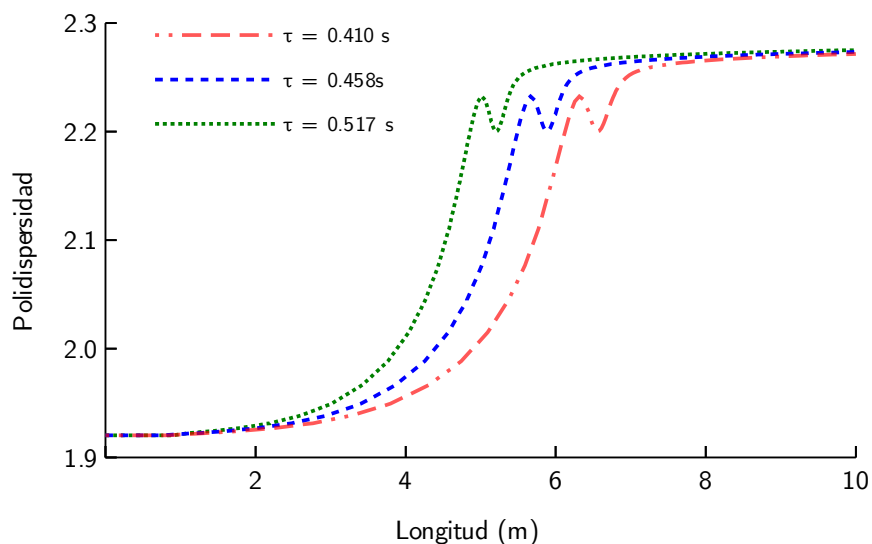
**Tabla 3-2.** Resultados de la DTR para dos volúmenes de reactor y velocidades de agitación de 350 RPM y 700 RPM. La Tabla **2-3** muestra en más detalle las distintas condiciones de cada caso.

	$\tau$ (s)	$\tau_m$ (s)	$\sigma^2$ (s <sup>2</sup> )	$n$
<b>Volumen 1</b>	72.10			
<b>Caso I</b>		71.77	980.03	5.26 $\approx$ 6
<b>Caso II</b>		71.63	979.85	5.24 $\approx$ 6
<b>Caso III</b>		71.52	960.85	5.32 $\approx$ 6
<b>Volumen 2</b>	63.65			
<b>Caso IV</b>		63.52	973.71	4.14 $\approx$ 5
<b>Caso V</b>		63.58	900.22	4.49 $\approx$ 5

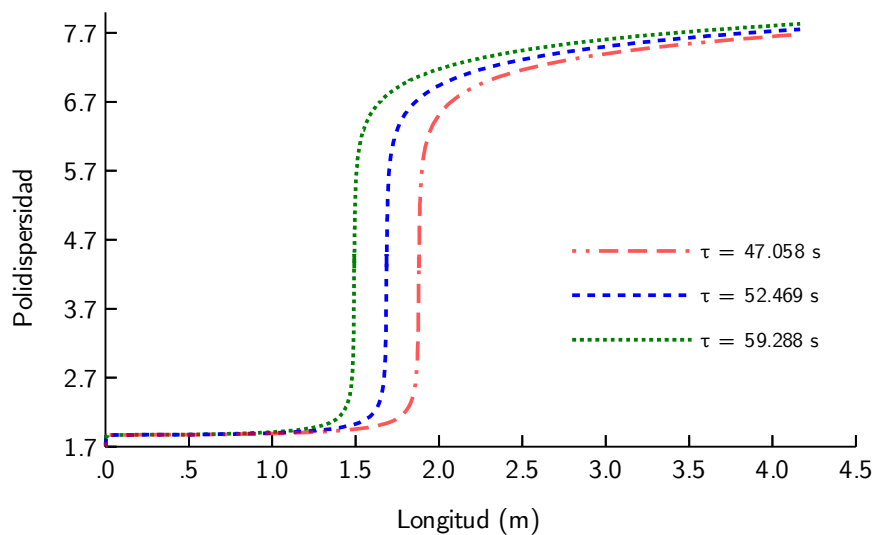
### 3.6. Efecto de la variación en el tiempo residencia en el desempeño del reactor tubular.

Para entender cómo se afecta la polidispersidad con variaciones en el tiempo de residencia, se realizaron simulaciones para el reactor tubular descrito en la Sección 2.5, y el reactor tubular de la Sección 3.3, ambos con el modelo PFR que se verificó en la Sección 3.1. Se escogió el reactor tubular debido a que no es posible simular en CFD el reactor autoclave con el mecanismo completo de polimerización como se explicó en la Sección 3.4.

Se realizaron simulaciones para distintos tiempos de residencia  $\tau_m$  variando en  $\pm 11.5\%$  el valor del tiempo de residencia inicial en ambos reactores: ( $\tau_m = 0.458$  s) y ( $\tau_m = 52.469$  s). La Figura **3-17** y la Figura **3-18** muestran cómo las variaciones en el tiempo de residencia afectan la polidispersidad en ambos reactores. Al aumentar el tiempo de residencia, el perfil de polidispersidad se retrasa mientras que al disminuir el tiempo de residencia, el perfil se adelanta. A pesar de que en la salida del reactor se obtiene casi el mismo valor polidispersidad, se aprecia que a distintos puntos en la longitud del reactor, para tiempos de residencia menores, la polidispersidad es mas baja comparada con la polidispersidad para tiempos de residencia mayores. Lo anterior sugiere que las variaciones en el tiempo de residencia (o volumen del reactor), afectan las propiedades del polímero.



**Figura 3-17.** Perfil de polidispersidad al variar el tiempo de residencia  $\tau_m$  entre +11.5% y -11.5% para el reactor tubular de la Sección 2.5



**Figura 3-18.** Perfil de polidispersidad al variar el tiempo de residencia  $\tau_m$  entre +11.5% y -11.5% para el reactor tubular industrial de la Sección 3.3

## 4. Conclusiones

Se caracterizó la mezcla en un reactor de polimerización tipo autoclave que opera a una presión de 1257 atm y una temperatura de inicial de 323.15 K.

Se escogió un modelo PFR para el reactor autoclave, el cual mediante un mecanismo simple de polimerización que usa el método de los momentos para su solución, permitió caracterizar algunas propiedades del polímero como son el peso molecular promedio en masa, el peso molecular promedio en número y, a partir de estas, la polidispersidad. Se determinó que la reacción de descomposición de iniciador ocurre rápidamente lo que favorece la formación del primer radical polimérico.

Con los resultados que se obtuvieron de la metodología CFD que se desarrollo en esta investigación, se logró determinar la distribución de tiempos de residencia para distintos casos de operación del reactor autoclave. Se encontró que el reactor presenta un comportamiento entre un reactor CSTR y un reactor PFR. A partir del análisis de la DTR, el reactor autoclave, se puede modelar mediante cinco o seis reactores CSTR en series.

Con el modelo PFR del reactor, se encontró cómo variaciones en tiempo de residencia en  $\pm 11.5\%$ , hacen que el perfil de polidispersidad cambie a lo largo del reactor, lo que sugiere que un aumento en el volumen del reactor afecta las propiedades del polímero.

# A. Anexo: Mecanismos de polimerización de etileno

Este Anexo presenta los distintos mecanismos de polimerización de etileno así como sus constantes cinéticas que se encontraron en la literatura revisada.

## A.1. Mecanismo de polimerización de etileno. Adaptado de Tsai y Fox (1996)

Tabla A-1. Mecanismo de polimerización de etileno. Adaptado de Tsai y Fox [1]

Nombre	Reacción
Iniciación	$I \xrightarrow{k_d} 2A$ $A + M \xrightarrow{k_i} R_1$
Propagación	$M + R_n \xrightarrow{k_p} R_{n+1}$
Terminación por desproporción	$R_n + R_m \xrightarrow{k_{td}} P_n + P_m$
Transferencia de cadena al monómero	$M + R_n \xrightarrow{k_{trm}} P_n + R_1$

**Tabla A-2.** Constantes cinéticas mecanismo de polimerización. Adaptado de Tsai y Fox [1]

	$k_0$ ( $\frac{1}{s}$ o $\frac{m^3s}{kmol}$ )	$E_a$ ( $\frac{kJ}{kmol}$ )	$V_a$ ( $\frac{m^3}{kmol atm}$ )
$k_d$	$6.639 \times 10^{15}$	$1.876 \times 10^4$	$2.50 \times 10^{-3}$
$k_p$	$1.564 \times 10^7$	$5.290 \times 10^3$	$-1.97 \times 10^{-2}$
$k_{td}$	$8.333 \times 10^4$	$1.833 \times 10^3$	$1.30 \times 10^{-2}$
$k_{trm}$	$4.861 \times 10^5$	$7.080 \times 10^3$	$4.40 \times 10^{-3}$
Calor de polimerización	$\Delta H_{pol} = 9.893 \times 10^4$ ( $\frac{kJ}{kmol}$ )		

## A.2. Mecanismo de polimerización de etileno. Adaptado de Ray et al. (1997)

**Tabla A-3.** Mecanismo de polimerización de etileno. Adaptado de Ray et al. [3]

Nombre	Reacción
Iniciación	$I \xrightarrow{k_d} 2R^*$
Propagación	$M + R^* \xrightarrow{k_p} R^*$
Terminación	$R^* + R^* \xrightarrow{k_{tc}} P$

**Tabla A-4.** Constantes cinéticas mecanismo de polimerización. Adaptado de Ray et al. [3]

	$k_0$ ( $\frac{1}{s}$ o $\frac{m^3s}{kmol}$ )	$E_a$ ( $\frac{kJ}{kmol}$ )	$\Delta H_r$ ( $\frac{kJ}{kmol}$ )
$k_d$	$9.05 \times 10^{15}$	$1.612 \times 10^5$	—
$k_p$	$1.14 \times 10^7$	$2.68 \times 10^4$	$8.954 \times 10^4$
$k_{tc}$	$3.0 \times 10^9$	$1.268 \times 10^4$	$4.184 \times 10^3$

### A.3. Mecanismo de polimerización de etileno. Adaptado de Fox y Kolhapure (1999)

**Tabla A-5.** Mecanismo de polimerización de etileno. Adaptado de Fox y Kolhapure [4]

Nombre	Reacción
Iniciación	$I \xrightarrow{k_d} 2A$ $A + M \xrightarrow{k_i} R_1$
Propagación	$M + R_n \xrightarrow{k_p} R_{n+1}$
Terminación por desproporción	$R_n + R_m \xrightarrow{k_{td}} P_n + P_m$
Transferencia de cadena al monómero	$M + R_n \xrightarrow{k_{trm}} P_n + R_1$
Backbiting	$R_n \xrightarrow{k_{bb}} R_m$
Transferencia de cadena al polímero	$R_n + P_m \xrightarrow{k_{trp}} P_n + R'_m$
Propagación de radicales secundarios	$R'_n + M \xrightarrow{k_{p,sec}} R_{n+1}$
Roptura enlaces $\beta$ radicales secundarios	$R'_n + M \xrightarrow{k_\beta} R_l + P_{n-l}$

**Tabla A-6.** Constantes cinéticas mecanismo de polimerización. Adaptado de Fox y Kolhapure [4]

	$k_0$ ( $\frac{1}{s}$ o $\frac{m^3s}{kmol}$ )	$E_a$ ( $\frac{kJ}{kmol}$ )	$V_a$ ( $\frac{kJ}{kmol atm}$ )
$k_d$	$6.639 \times 10^{15}$	$1.560 \times 10^5$	0.250
$k_p$	$5.887 \times 10^7$	$2.970 \times 10^4$	-2.372
$k_{td}$	$1.075 \times 10^9$	$1.247 \times 10^3$	-1.449
$k_{trm}$	$5.823 \times 10^5$	$4.623 \times 10^4$	-2.065
$k_c/\sqrt{k_t}$	$1.587 \times 10^{17}$	$2.72 \times 10^5$	-0.7999
Calor de polimerización	$\Delta H_{pol} = 9.489 \times 10^4$ ( $\frac{kJ}{kmol}$ )		
Calor descomposición de etileno	$\Delta H_{desc} = 1.264 \times 10^5$ ( $\frac{kJ}{kmol}$ )		

## A.4. Mecanismo de polimerización de etileno. Adaptado de Ray et al. (2005)

Tabla A-7. Mecanismo de polimerización de etileno. Adaptado de Ray et al. [5]

Nombre	Reacción
Iniciación	$I \xrightarrow{k_d} 2R$ $R + M \xrightarrow{\text{rápida}} P_1$
Propagación de cadena	$P_n + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}$
Terminación por combinación	$P_n + P_m \xrightarrow{k_{tc}} D_{n+m}$
Descomposición de etileno	$M \xrightarrow{k_{desc}} \text{productos}$

Tabla A-8. Constantes cinéticas mecanismo de polimerización. Adaptado de Ray et al. [5]

	$k_0$ ( $\frac{1}{s}$ o $\frac{m^3s}{kmol}$ )	$E_a$ ( $\frac{kJ}{kmol}$ )	$V_a$ ( $\frac{kJ}{kmol atm}$ )
$k_d$	$1.06 \times 10^{16}$	$1.489 \times 10^5$	$2.533 \times 10^{-4}$
$k_p$	$1.14 \times 10^7$	$2.969 \times 10^4$	$2.000 \times 10^{-3}$
$k_{tc}$	$3.00 \times 10^9$	$1.005 \times 10^4$	$1.318 \times 10^{-3}$
$k_{md}$	$4.00 \times 10^{19}$	$2.721 \times 10^5$	$-8.110 \times 10^{-4}$
$k_{pdl}$	$1.59 \times 10^{19}$	$2.721 \times 10^5$	$1.347 \times 10^{-3}$
$k_{pd2}$	$4.39 \times 10^{20}$	$2.721 \times 10^5$	$-8.110 \times 10^{-4}$
$k_{desc}$	$C_m(1.89k_{md} + k_{pdl}) + 0.0714k_{pd2}$		
Calor de polimerización	$\Delta H_{pol} = 8.954 \times 10^4$ ( $\frac{kJ}{kmol}$ )		
Calor descomposición de etileno	$\Delta H_{desc} = 1.264 \times 10^5$ ( $\frac{kJ}{kmol}$ )		

# Bibliografía

- [1] K. Tsai y R. O. Fox, "PDF modeling of turbulent-mixing effects on initiator efficiency in a tubular LDPE reactor," *AIChE Journal*, vol. 42, no. 10, pp. 2926–2940, 1996.
- [2] W. Zhou, E. Marshall, y L. Oshinowo, "Modeling LDPE Tubular and Autoclave Reactors," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 40, no. 23, pp. 5533–5542, 2001.
- [3] N. K. Read, S. X. Zhang, y W. H. Ray, "Simulations of a LDPE reactor using computational fluid dynamics," *AIChE Journal*, vol. 43, no. 1, pp. 104–117, 1997.
- [4] N. H. Kolhapure y R. O. Fox, "CFD analysis of micromixing effects on polymerization in tubular low-density polyethylene reactors," *Chemical Engineering Science*, vol. 54, no. 15-16, pp. 3233–3242, 1999.
- [5] G. J. Wells y W. H. Ray, "Mixing effects on performance and stability of low-density polyethylene reactors," *AIChE Journal*, vol. 51, no. 12, pp. 3205–3218, 2005.
- [6] Ansys Inc, *ANSYS FLUENT Theory Guide*. Ansys Inc., v13 ed., 2010.
- [7] Aspen Technology, *Aspen Physical Property System, Physical Property Models*. Burlington, MA: Aspen Plus V.7.2, 2010.
- [8] H. Orbey, C. P. Bokis, y C.-C. Chen, "Equation of State Modeling of Phase Equilibrium in the Low-Density Polyethylene Process: The Sanchez-Lacombe, Statistical Associating Fluid Theory, and Polymer-Soave-Redlich-Kwong Equations of State," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 37, pp. 4481–4491, sept. 1998.
- [9] M. Jahangiri, R. T. Jacobsen, R. B. Stewart, y R. D. McCarty, "Thermodynamic properties of ethylene from the freezeline to 450K at pressures to 260 MPa," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 15, no. 2, pp. 593–734, 1986.
- [10] C. Kiparissides, A. Baltsas, S. Papadopoulos, J. P. Congalidis, J. R. Richards, M. B. Kelly, y Y. Ye, "Mathematical Modeling of Free-Radical Ethylene Copolymerization in High-Pressure Tubular Reactors," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, no. 8, pp. 2592–2605, 2005.

- [11] M. F. Cunningham y R. Hutchinson, "Industrial Applications and Processes," en *Handbook of radical polymerization* (K. Matyjaszewski. y D. Thomas P, eds.), cap. 7, pp. 333–359, John Wiley & Sons, Inc, 1 ed., 2002.
- [12] J. a. B. Soares, T. McKenna, y C. Cheng, "Coordination Polymerization," en *Polymer Reaction Engineering* (J. M. Asua, ed.), cap. 2, pp. 29–117, Blackwell Publishing, 1 ed., 2007.
- [13] T. Xie, K. B. McAuley, J. C. C. Hsu, y D. W. Bacon, "Gas Phase Ethylene Polymerization: Production Processes, Polymer Properties, and Reactor Modeling," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 33, no. 3, pp. 449–479, 1994.
- [14] G. J. Wells y W. H. Ray, "Prediction of Polymer Properties in LDPE Reactors," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 290, no. 4, pp. 319–346, 2005.
- [15] S. X. Zhang, N. K. Read, y W. H. Ray, "Runaway phenomena in low-density polyethylene autoclave reactors," *AIChE Journal*, vol. 42, no. 10, pp. 2911–2925, 1996.
- [16] N. H. Kolhapure, R. O. Fox, A. Daiß, y F.-O. Mähling, "PDF simulations of ethylene decomposition in tubular LDPE reactors," *AIChE Journal*, vol. 51, no. 2, pp. 585–606, 2005.
- [17] N. H. Kolhapure, J. N. Tilton, y C. J. Pereira, "Integration of CFD and condensation polymerization chemistry for a commercial multi-jet tubular reactor," *Chemical Engineering Science*, vol. 59, no. 22-23, pp. 5177–5184, 2004.
- [18] G. Tosun y A. Bakker, "A Study of Macrosegregation in Low-Density Polyethylene Autoclave Reactors by Computational Fluid Dynamic Modeling," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 36, no. 9, p. 4013, 1997.
- [19] E. van Vliet, J. J. Derksen, H. E. A. van den Akker, y R. O. Fox, "Numerical study on the turbulent reacting flow in the vicinity of the injector of an LDPE tubular reactor," *Chemical Engineering Science*, vol. 62, no. 9, pp. 2435–2444, 2007.
- [20] G. J. Wells y W. H. Ray, "Methodology for modeling detailed imperfect mixing effects in complex reactors," *AIChE Journal*, vol. 51, no. 5, pp. 1508–1520, 2005.
- [21] H. Patel, F. Ein-Mozaffari, y R. Dhib, "CFD analysis of mixing in thermal polymerization of styrene," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 34, pp. 421–429, abr. 2010.
- [22] H. Patel, *Computational fluid dynamics (CFD) analysis of mixing in styrene polymerization*. Tesis PhD, Ryerson University, Toronto, 2007.

- [23] J. Bałdyga, u. Makowski, y W. Orciuch, "Interaction between Mixing, Chemical Reactions, and Precipitation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, no. 14, pp. 5342–5352, 2005.
- [24] C. M. Villa, J. O. Dihora, y W. Harmon Ray, "Effects of imperfect mixing on low-density polyethylene reactor dynamics," *AIChE Journal*, vol. 44, no. 7, pp. 1646–1656, 1998.
- [25] J. Bałdyga, J. R. Bourne, y S. J. Hearn, "Interaction between chemical reactions and mixing on various scales," *Chemical Engineering Science*, vol. 52, no. 4, pp. 457–466, 1997.
- [26] J. Bałdyga y R. Pohorecki, "Turbulent micromixing in chemical reactors - a review," *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, vol. 58, no. 2, pp. 183–195, 1995.
- [27] J. Y. Ham y H.-K. Rhee, "Modeling and control of an LDPE autoclave reactor," *Journal of Process Control*, vol. 6, no. 4, pp. 241–246, 1996.
- [28] C. Kiparissides, "Polymerization reactor modeling: A review of recent developments and future directions," *Chemical Engineering Science*, vol. 51, no. 10, pp. 1637–1659, 1996.
- [29] H.-J. Lee, Y.-K. Yeo, y J. Changn, "Modeling of industrial high pressure autoclave polyethylene reactor including decomposition phenomena," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 17, no. 2, pp. 223–229, 2000.
- [30] P. Pladis y C. Kiparissides, "A comprehensive model for the calculation of molecular weight-long-chain branching distribution in free-radical polymerizations," *Chemical Engineering Science*, vol. 53, no. 18, pp. 3315–3333, 1998.
- [31] P. Rivero, "Calculation method of molecular weight averages in polymerization with chain-length-dependent termination," *Journal of Polymer Research*, vol. 11, no. 4, pp. 309–315, 2005.
- [32] I. L. Chien, T. W. Kan, y B.-S. Chen, "Dynamic simulation and operation of a high pressure ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymerization autoclave reactor," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 31, no. 3, pp. 233–245, 2007.
- [33] C. Kiparissides, G. Daskalakis, D. S. Achilias, y E. Sidiropoulou, "Dynamic Simulation of Industrial Poly(vinyl chloride) Batch Suspension Polymerization Reactors," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 36, no. 4, pp. 1253–1267, 1997.

- [34] H. Bai, A. Stephenson, J. Jimenez, D. Jewell, y P. Gillis, "Modeling flow and residence time distribution in an industrial-scale reactor with a plunging jet inlet and optional agitation," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 86, pp. 1462–1476, dic. 2008.
- [35] Y. Le Moullec, O. Potier, C. Gentric, y J. Pierre Leclerc, "Flow field and residence time distribution simulation of a cross-flow gas-liquid wastewater treatment reactor using CFD," *Chemical Engineering Science*, vol. 63, pp. 2436–2449, may 2008.
- [36] V. V. Ranade, *Computational Flow Modeling for Chemical Reactor Engineering*. Academic Press, 1 ed., 2002.
- [37] V. Shilapuram, D. Jaya Krishna, y N. Ozalp, "Residence time distribution and flow field study of aero-shielded solar cyclone reactor for emission-free generation of hydrogen," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 13488–13500, oct. 2011.
- [38] L. Furman y Z. Stegowski, "Chemical Engineering and Processing : Process Intensification CFD models of jet mixing and their validation by tracer experiments," *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, vol. 50, no. 3, pp. 300–304, 2011.
- [39] P. Khongprom, A. Aimdilokwong, S. Limtrakul, T. Vatanatham, y P. a. Ramachandran, "Axial gas and solids mixing in a down flow circulating fluidized bed reactor based on CFD simulation," *Chemical Engineering Science*, vol. 73, pp. 8–19, may 2012.
- [40] J. Song, G. Sun, Z. Chao, Y. Wei, y M. Shi, "Gas flow behavior and residence time distribution in a FCC disengager vessel with different coupling configurations between two-stage separators," *Powder Technology*, vol. 201, pp. 258–265, agos. 2010.
- [41] B. S. Choi, B. Wan, S. Philyaw, K. Dhanasekharan, y T. A. Ring, "Residence Time Distributions in a Stirred Tank : Comparison of CFD Predictions with Experiment," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 6548–6556, 2004.
- [42] J. T. Adeosun y A. Lawal, "Numerical and experimental studies of mixing characteristics in a T-junction microchannel using residence-time distribution," *Chemical Engineering Science*, vol. 64, pp. 2422–2432, may 2009.
- [43] H. K. Versteeg y W. Malalasekera, *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method*. Longman Scientific & Technical, 1 ed., 1995.
- [44] E. S. Oran y J. P. Boris, "Representations, Resolutions, and Grids," en *Numerical Simulation of Reactive Flow*, cap. 6, pp. 159–203, Cambridge University Press, 2 ed., 2001.

- [45] Ansys Inc, *ICEM CFD User Manual*. Ansys Inc., v13 ed., 2010.
- [46] A. D. Harvey y S. E. Rogers, “Steady and unsteady computation of impeller-stirred reactors,” *AIChE Journal*, vol. 42, no. 10, pp. 2701–2712, 1996.
- [47] D. D. Liu y J. M. Prausnitz, “Calculation of Phase Equilibria for Mixtures of Ethylene and Low-Density Polyethylene at High Pressures,” *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 19, pp. 205–211, abr. 1980.
- [48] S. C. Harmony, *Phase behavior of ethylene/low-density polyethylene mixtures*. Tesis PhD, Texas Tech University, 1976.
- [49] S. Dragoslav, D. Budimir, o. Jovica, y v. Danko, “Compressed ethylene phase states and their importance for the production of low density polyethylene,” vol. 60, no. 11-12, pp. 283–286 PT– Article AB– In the last three decades, 2006.
- [50] C. Sarmoria, M. Asteasuain, y A. Brandolin, “Prediction of molecular weight distributions in polymers using probability generating functions,” *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, pp. n/a–n/a, 2011.
- [51] J. J. Zacca, J. a. Debling, y W. Ray, “Reactor residence time distribution effects on the multistage polymerization of olefins - I. Basic principles and illustrative examples, polypropylene,” *Chemical Engineering Science*, vol. 51, pp. 4859–4886, nov. 1996.
- [52] M. Asteasuain y A. Brandolin, “Modeling and optimization of a high-pressure ethylene polymerization reactor using gPROMS,” *Computers & Chemical Engineering*, vol. 32, no. 3, pp. 396–408, 2008.
- [53] Ansys Inc, *ANSYS FLUENT User Guide*. Ansys Inc., v13 ed., 2010.
- [54] O. Levenspiel, “Conceptos básicos de flujo no ideal,” en *Ingeniería de las reacciones químicas*, pp. 257–282, Limusa-Wiley, 3 ed.
- [55] H. S. Fogler, “Distributions of residence times for chemical reactors,” en *Elements of chemical reaction engineering*, cap. 13, pp. 867–944, Pearson Education, Inc, 4 ed., 2005.
- [56] G. F. Froment y K. B. Bischoff, “Nonideal flow patterns and population balance models,” en *Chemical Reactor Analysis and Design*, cap. 12, pp. 592–661, John Wiley & Sons, Inc, 1 ed., 1979.