

**ANÁLISIS TÉCNICO ECONÓMICO PARA LA DISMINUCIÓN DE LA
CORRIENTE DE RECICLO DE ETILENO DE LA PLANTA DE POLIETILENO II
DE LA GRB.**

PEDRO ELÍAS HERRERA BETANCOURTH

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

**ANÁLISIS TÉCNICO ECONÓMICO PARA LA DISMINUCIÓN DE LA
CORRIENTE DE RECICLO DE ETILENO DE LA PLANTA DE POLIETILENO II
DE LA GRB.**

PEDRO ELÍAS HERRERA BETANCOURTH

Proyecto de grado para optar al título de Magister en Ingeniería Química

Director

**RAMIRO MARTÍNEZ REY
PH.D en Ingeniería Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

AGRADECIMIENTOS

A Dios, a la memoria de mis padres Pedro y Rosa

A mi esposa y mis dos amados hijos

Al Director de Proyecto y a mis compañeros de trabajo, todos ellos han hecho posible que pueda realizar este trabajo.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	13
1. GENERALIDADES DEL TRABAJO	15
2. MARCO TEÓRICO	20
3. METODOLOGÍA	36
3.1 SIMULACIÓN DEL REACTOR AUTOCLAVE DE POLIMERIZACIÓN.	36
3.2 DESARROLLO MODELO OPERATIVO DE LA UNIDAD DE POLIETILENO CON LA MODIFICACIÓN EN LA VARIABLE DE FLUJO DEL RECICLO HACIA ETILENO II.....	44
3.3 REALIZACIÓN DE CORRIDA EXPERIMENTAL EN LA PLANTA.....	47
4. RESULTADOS Y ANALISIS	55
4.1 RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DEL REACTOR DE POLIMERIZACIÓN.	55
4.2 RESULTADOS DEL MODELO OPERATIVO DE LA UNIDAD DE POLIETILENO CON LA MODIFICACIÓN EN LA VARIABLE DE FLUJO DEL RECICLO HACIA ETILENO II.....	59
4.2.1 Resultados de la corrida experimental y aplicación de la propuesta técnica en la planta	62
4.2.2. Resultados de la corrida experimental y aplicación de la propuesta técnica en la planta	63
5. ECONOMÍA DEL PROCESO.....	71
6. ANÁLISIS ECONÓMICO	74
7. CONCLUSIONES	76

CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....77
BIBLIOGRAFÍA.....80

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Datos del simulador	38
Tabla 2. Reacciones y constantes cinéticas utilizadas en el modelo. ^{15}	39
Tabla 3. Valores promedio de pesos moleculares y densidad de polímero y ramificaciones cortas con MI=2 al variar el tiempo de residencia del reactor	42
Tabla 4. Condiciones iniciales y posibles resultados de las variable involucradas en los ajustes.	46
Tabla 5. Condiciones operacionales-Escenarios polietileno II 100% resina 641	50
Tabla 6. Variables de control de la operación.	52
Tabla 7. Corrientes de flujos al reactor carga y contaminantes.	58
Tabla 8. Resultados de los lotes producidos en la corrida de Planta.	62
Tabla 9. Resultados de los lotes producidos en la corrida de Planta.	63
Tabla 10. Análisis de Corrida datos de planta y variables Operativas.	66

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de Flujo Reciclo PPBD.	18
Figura 2. Subdivisión del reactor autoclave.	36
Figura 3. Perfiles de concentración de etileno en reactor autoclave.	37
Figura 4. Expresiones cinéticas para el modelo ecuaciones. {14}	39
Figura 5. Variación de la densidad con la presión, tiempo de residencia e índice de fusión.	41
Figura 6. Distribuciones de pesos moleculares para polietileno de MI = 2.00 a diferentes tiempos de residencia. {17}	43

LISTA DE GRAFICAS

	Pág.
Gráfica 1. Variación de la densidad y el índice de fluidez respecto al reciclo.	56
Gráfica 2. Distribución de pesos moleculares.	57
Gráfica 3. Distribución de pesos moleculares.	57
Gráfica 4. Densidad vs índice de fluidez.	63
Gráfica 5. Índice de Blancura En Lotes Producidos.	65
Gráfica 6. Variación del Flujo de la carga a la unidad vs modificación del reciclo hacia Etileno.	66
Gráfica 7. Variación de Presión del Reactor 2251 vs modificación del reciclo hacia Etileno.	67
Gráfica 8. Variación del reciclo Vs Índice de fluidez.	68
Gráfica 9. Variación del reciclo vs la presión del reactor.	69

RESUMEN

TÍTULO, ANÁLISIS TÉCNICO ECONÓMICO PARA LA DISMINUCIÓN DE LA CORRIENTE DE RECICLO DE ETILENO DE LA PLANTA DE POLIETILENO II DE LA GRB.*

AUTORES: PEDRO ELÍAS HERRERA BETANCOURTH**

PALABRAS CLAVES: disminución, corriente, recicló, etileno, Polietileno

DESCRIPCION

En el presente trabajo, el autor nos muestra cómo optimizar un reciclaje de etileno gaseoso a partir de una planta de polietileno de baja ramificación, el trabajo está fragmentado en tres partes, la primera está relacionada con los ajustes operacionales que se necesitan para garantizar la seguridad del proceso. y seguridad del proceso y seguridad industrial, la segunda parte ilustra los efectos de los ajustes operacionales en las unidades y su impacto sobre las propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas de los polímeros obtenidos a partir de la. En la tercera sección podemos observar, mediante simulaciones de la reacciones de polimerización, la influencia sobre los productos obtenidos, por ejemplo en los índices de viscosidad, en los geles de película y en las propiedades de resistencia del polímero, mediante pruebas realizadas en el laboratorio de la refinería de Barrancabermeja.

Ahora que los fenómenos relevantes del trabajo, en el contexto de un trabajo académico con aplicación y mejora industrial, se obtuvieron los resultados esperados, ya que los cambios realizados en la unidad de proceso no alteraron las propiedades del producto y no hubo ningún manifiesto de riesgo operacional, estos fueron los dos temas que representaron una amenaza para el desarrollo del trabajo.

En el campo de la economía de procesos, la inversión fue mínima porque solo requirió análisis operativo, participación del grupo operativo y análisis exhaustivo de los riesgos asociados con los ajustes operacionales.

En este sentido, fue posible convertir un producto de un precio de \$ 950,000 por tonelada de gas combustible a uno de \$ 4,500,000 por tonelada de polietileno.

* Trabajo de grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química Maestría en Ingeniería Química Director Ramiro Martínez Rey.

ABSTRACT

TITLE, ECONOMIC TECHNICAL ANALYSIS FOR THE DECREASE OF THE ETHYLENE RECYCLE CURRENT OF THE POLYETHYLENE II GRB PLANT *.

AUTHORS: PEDRO ELÍAS HERRERA BETANCOURTH **

KEY WORDS: Decrease, current, recycle, ethylene, polyethylene.

DESCRIPTION

In the present work the author shows us how to optimize a recycle of ethylene gaseous from a low branched polyethylene plant, the work is fragmented in three parts, the first one is related to the operational adjustments that there is a need to make the process safety and process safety and industrial safety, the second part illustrates the effects of operational adjustments on the units and their impact on the mechanical, electrical and optical properties of the polymers obtained from the In the third section we can observe, by means of simulations of the polymerization reactions, the influence on the products obtained, for example in the viscosity indexes, in the film gels and in the resistance properties of the polymer, by means of tests made in the laboratory of the Barrancabermeja refinery.

Now that the relevant phenomena of the work, within the context of an academic work with application and industrial improvement, the expected results were obtained, because the changes made in the process unit did not alter the properties of the product and there was no manifest of operational risk, these were the two topics that posed a threat to the development of work.

In the field of process economics, the investment was minimal because it required only operational analysis, participation of the operating group and comprehensive analysis of risks associated with operational adjustments.

In this vein, it was possible to convert a product from a price of \$ 950,000 per ton of fuel gas to one of \$ 4,500,000 per tonne of Polyethylene.

* Projects of grade

** Physicochemical Faculty of Engineering. School of Engineering Chemical. Master of Chemical Engineering. Director Ramiro Martínez Rey.

INTRODUCCIÓN

El polietileno de baja densidad ramificado, es el producto petroquímico final que se obtiene en las unidades de Polietileno de la Refinería de Barrancabermeja; sus mayores usos comerciales se asocian a la utilización como resina de amplio uso para películas multicapa, con aplicaciones en bolsas de supermercado, carpas de plástico, en procesos de inyección para recipientes farmacéuticos y en usos industriales como aislantes de la corriente eléctrica.

El proceso para la obtención del etileno que se carga en las unidades de Polietileno, inicia con los gases producto de la ruptura catalítica que se lleva a cabo en las unidades de Cracking I y II de la Refinería de Barrancabermeja. Las corrientes que se generan en la ruptura son ricas en etano etileno, pero además llevan otros gases tales como metano, propano, butano pentano y acetileno.

El etano-etileno es la carga de la Unidad de Etileno II de la Refinería de Barrancabermeja, a través de diferentes procesos tales como: Tratamiento cáustico, secado con aire, hidrogenación, separación de propano, butano y pentano, ciclo de enfriamiento adiabático y separación de etano y etileno por medio de una torre de etanizadora. El etileno que se produce en dicha unidad es de grado petroquímico, y debe tener un 99.99% de pureza para poder ser utilizado en el proceso de polimerización por la unidad de Polietileno.

Una vez allí en la Unidad de Polietileno, el etileno es sometido a diferentes procesos de compresión, reacción, separación, extrusión y transporte neumático, para obtener un polímero que forma parte de la familia de los plásticos convencionales y que se conoce con el nombre de polietileno de baja densidad.

Dentro del proceso para la obtención del polímero, está la sección de separación y reciclaje que se divide en dos corrientes una que es interna y que va a la succión del compresor de alta presión y otra corriente que se dirige hacia la planta de etileno y denominado reciclaje externo y que posteriormente retorna como carga fresca a la Unidad de Polietileno; es allí donde se puede mejorar la relación de dicho reciclaje con su disminución.

El propósito de este análisis es mejorar la relación de aprovechamiento de la carga a la Unidad de Polietileno II realizando una disminución a la corriente del reciclaje que retorna a la planta de etileno II; Para ello es necesario realizar un análisis de la incidencia de los cambios en las corrientes hacia el reactor de polimerización respecto a las propiedades mecánicas del polímero, y el análisis en la incidencia operacional de la Unidad de Polietileno.

1. GENERALIDADES DEL TRABAJO.

En la actualidad, la planta de polietileno II opera en condición normal con un reciclo hacia la planta de Etileno II, equivalente a un 25% del total de la carga de la planta, la cual proviene de la unidad de Etileno II de la GRB.

La corriente de reciclo de etileno proviene del proceso de separación que ocurre una vez finalizada la polimerización del etileno en el reactor autoclave con la presencia de iniciadores de reacción. Esta corriente de reciclo posee subproductos de la reacción tales como etano, metano, CO y CO₂. Dicha corriente se divide en dos subcorrientes una que va al reactor nuevamente pasando por el compresor de alta presión y otra que retorna a la Unidad de Etileno; sus cantidades son del 93% y 7% de masa respectivamente.

El problema que se analizó está relacionado con la disminución de la corriente de reciclo que retorna a la unidad de etileno, y de esta manera se obtuvo un mejor aprovechamiento de la carga, debido a que en la actualidad el equivalente de dicha corriente con respecto a la carga fresca de la Unidad de Polietileno es muy alto respecto a unidades similares ubicadas en otros países; los datos hablan de relaciones de reciclo que oscilan entre 15% en masa y 18% en masa de la carga fresca que ingresa a la planta ^{1}.

En los manuales de fabricación de Polietileno del licenciataro ICI, encontramos que por medio de las siguientes expresiones se pueden encontrar las cantidades permisibles de contaminantes que pueden ingresar al reactor de polimerización.

Inertes liberados del sistema en el etileno purgado = los inertes que ingresan al sistema en el etileno formulado.

i = fracciones de inertes en el suministro de Etileno.

I = fracción de inertes máxima tolerable que ingresa al reactor.

M = rata de elaboración ton/h.

P = rata de purga ton/h.

C = fracción de paso de conversión.

$$P \times I \times 1/(1-C) = (M + P) i.$$

Entonces:

$$P = Mi (1-C) / I - i (1-C).$$

Para nuestro caso.

$$i = 0.001 = 1000 \text{ ppm.}$$

$$I = 0.015 (1.5\%).$$

$$M = 5.3 \text{ ton/h.}$$

P = rata de purga.

$$C = \text{fracción paso de conversión} = 0.13 \text{ \%}.$$

$$P = 5.3 \text{ ton/h} \times 0.001 \times (1-0.13) / ((1-0.13) 0.001 \times 0.015)$$

$$\mathbf{P = 0.07 \text{ ton / hora.}}$$

Ahora el flujo másico de reciclo actual en la unidad de Polietileno II equivale a **1.58 ton/ hora**. Es decir que la disminución puede ir hasta un 50%.

Debido a este análisis se inicia la posibilidad de realizar la disminución del flujo o rata de etileno residual, bajo el análisis técnico económico que amerita la investigación, tanto en la parte de síntesis como en la parte de manejo operacional y seguridad de procesos: ^{1}

La disminución de la corriente se aplica cuando se dan las siguientes condiciones:

Que la unidad de etileno II presente un problema técnico y la carga a la unidad de polietileno sea suministrada en su totalidad del tanque de almacenamiento de carga (tanque criogénico). Debido a esta condición la corriente de reciclo que normalmente la recibe la unidad de etileno, debe ser desviada hacia la red de gas combustible de la refinería, es allí donde aplica la disminución de reciclo para evitar que un producto valioso etileno grado petroquímico se convierta en un producto de menor valor gas combustible.

La simulación, una corrida experimental de planta y los análisis para establecer un modelo operacional y la cuantificación del riesgo son los tópicos para demostrar la viabilidad del estudio.

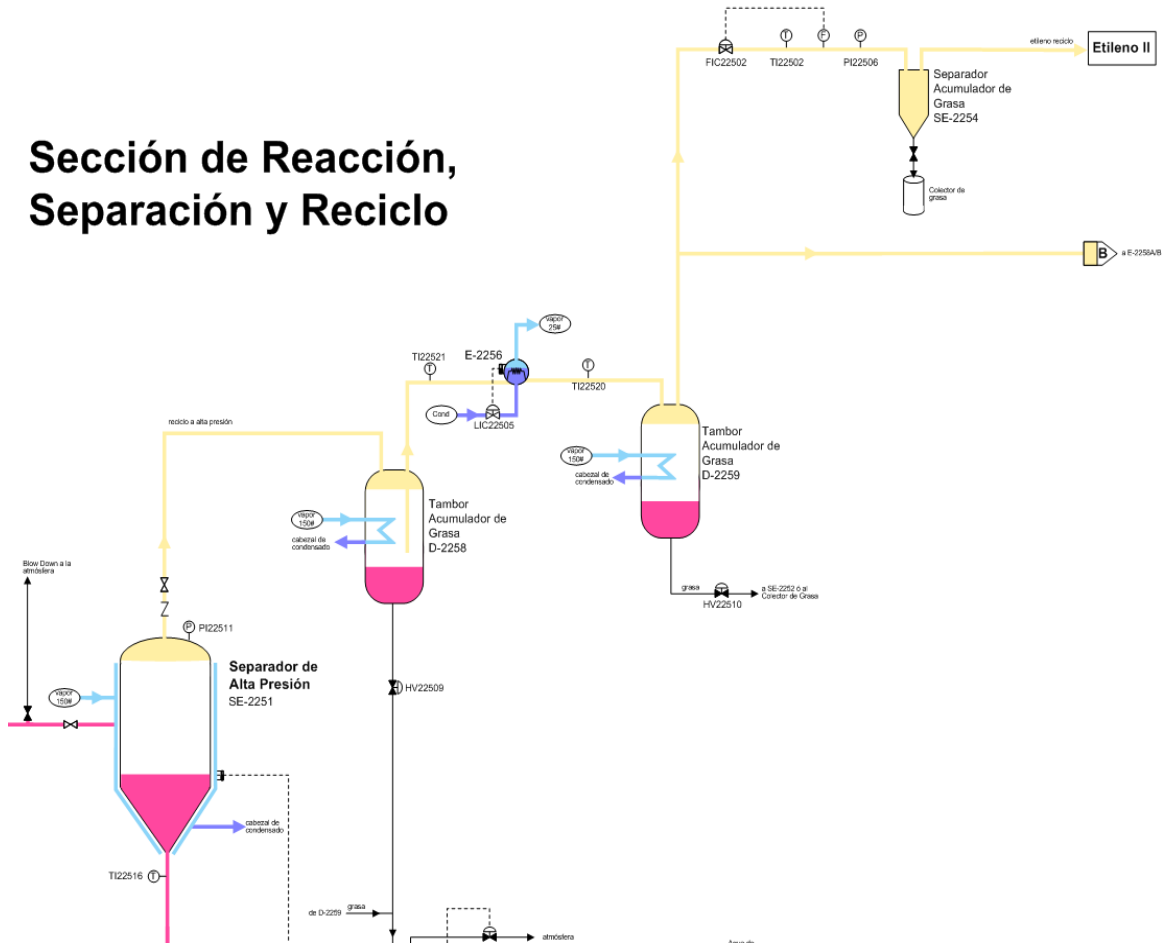
En la figura se observa la corriente de reciclo que sale del separador de alta presión, dicha corriente se dirige hacia la planta de Etileno II y hacia la succión del compresor de alta presión de la planta de Polietileno II.

La corriente de reciclo de etileno después de salir por la parte superior del reactor pasa por los precipitadores de grasa que se observan en la figura 1 y se identifican como; Tambores acumuladores de grasa D2258/59. Estos tambores tienen la misión de retirar los oligómeros generados en la reacción de polimerización los cuales afectan la calidad de las resinas y disminuyen la eficiencia de los intercambiadores de calor, y por tal motivo deben ser retirados del proceso.

La corriente de reciclo de estudio es la que pasa por el precipitado final que se indica en la figura como SE2254 y que se dirige a la unidad e Etileno II.^{2}

Figura 1. Diagrama de Flujo Reciclo PPBD.

Sección de Reacción, Separación y Reciclo



En la figura 1 podemos observar por donde transita el etileno residual del reciclo producto de la polimerización, dicho gas pasa del reactor autoclave hacia el separador de alta presión, es allí donde ocurre la separación del gas residual y se puede establecer las dos corrientes que llamaremos Reciclo Interno y Reciclo externo.

El reciclo interno es el que nuevamente retorna al reactor de polimerización, pero antes de que esto ocurra este gas es sometido a un proceso de enfriamiento con agua de la torre 150 de la refinería, este gas disminuye su temperatura de 350 °F a 100 °F, después pasa a el compresor hypper el cual succiona a una presión de 2700

psi y en dos etapas lleva la presión a 18000psi, dicho gas ingresa como carga al reactor de polimerización.

El reciclado externo es el que se dirige hacia la unidad de etileno II y es el epicentro de la tesis, dicho reciclado corresponde a un 7 % del reciclado interno, esta corriente es la que se disminuye a 4%, entonces el restante 3% se suma a la corriente de reciclado interno que ingresa al reactor autoclave de polimerización.

2. MARCO TEÓRICO

Reacciones de Polimerización

La polimerización en cadena es una técnica de polimerización donde moléculas de un monómero insaturado se adicionan al sitio activo de una cadena polimérica creciente uno a la vez. El crecimiento del polímero ocurre solo en uno (o posiblemente más) bordes. La adición de cada unidad de monómero regenera el sitio activo. {3}

Velocidad de Polimerización: La velocidad de polimerización, se define como la velocidad con que se forma el polímero, que es igual a la velocidad con que se gasta el monómero, es decir en la iniciación y en la propagación. Pero el gasto de monómero en la etapa de iniciación es despreciable si la comparamos con la etapa de propagación por ese motivo se puede escribir que:

$$V = \{dM/dt\}_i + \{dM/dt\}_p = v_i + v_p = K_p\{M\}\{M^*\}. \text{ Ecuación . A}$$

La velocidad de polimerización, que es la magnitud de interés, se puede medir utilizando diferentes métodos. Por ejemplo, midiendo la variación de densidad, del índice de refracción, la difusión de la luz, la viscosidad, la rotación óptica entre el monómero y el polímero.

Para el análisis de la Ecuación A, es necesario conocer la concentración de radicales libres M^* , que no puede medirse experimentalmente. Para la resolución de esta ecuación es necesario recurrir a la hipótesis en la cual se asume la velocidad de iniciación igual a la velocidad de terminación, esta hipótesis es del estado estacionario, la cual está suficientemente validada.

Los radicales libres que se generan en la iniciación son eliminados en la terminación, y en el proceso de propagación los radicales mantienen inalterados, ya que en esta etapa se generan los grandes crecimientos de las cadenas poliméricas principales.

La velocidad de reacción de producción de radicales es independiente de la concentración de radicales, mientras que la de la terminación depende del cuadrado de la concentración de radicales y necesariamente tienen que llegar a igualarse. Es decir $V_i = V_t$.

$$\{M^*\} = (RC\{fK_d/K_t\})\{I\}. \text{ Ecuación B.}$$

RC: raíz cuadrada. $\{M^*\}$: Concentración de radicales libres.

La concentración de radicales libres determina la velocidad a la que se forma el polímero, así como su peso molecular, ya que cada radical es una cadena en crecimiento.

Ecuación de velocidad del Monómero:

$$V = (K_p/R_c K_t) * RC f K_d \{I\} \{M\}. \text{ Ecuación C.}$$

Como se puede observar la polimerización es una ecuación de primer orden respecto al monómero y de orden 0.5 respecto al iniciador, siempre que el factor de eficacia sea alta. Cuando el factor de eficacia sea bajo, entonces f es proporcional a la concentración del monómero, $\{M\}$, y, por tanto, la velocidad de polimerización es proporcional a $\{M\}^{3/2}$. Esto se ha comprobado experimentalmente en un gran número de casos. Sin embargo es importante decir que la ecuación EcC, de la velocidad instantánea de polimerización correspondiente a la concentración del monómero que hay en ese instante. En la práctica esta ecuación se usa para estudiar los procesos de polimerización en los instantes iniciales. ^{4}

El polietileno, polipropileno, y policloruro de vinilo (PVC) son tipos comunes de plásticos hechos mediante polimerización en cadena. Son los componentes principales de cuatro de los plásticos etiquetados específicamente con códigos de reciclado y son usados de manera extensa en embalajes. ^{3}

En algunos casos las reacciones de polimerización se han realizado con disolventes de Tetrahidrofurano (THF) y azobis-isobutironitrilo y peróxidos orgánicos de Iniciador; los polímeros se prepararon por la técnica de polimerización en solución y mecanismo de radicales libres. Algunos de los comportamientos son malformación en los plásticos obtenidos y en películas poliméricas. ^{5}

Mecanismo

La polimerización en cadena puede ser entendida con la ecuación química:



donde n es el grado de polimerización y M es una forma de compuesto insaturado: una molécula que contiene un alqueno (polímeros del vinilo) o un compuesto alicíclico (polimerización por apertura de anillo).

Este tipo de polimerización resulta en un polímero de alto peso molecular formado en una baja conversión. Este peso final es determinado por la tasa de propagación comparada con la tasa de terminación de cadena individual, lo que incluye tanto pasos de transferencia de cadena y de terminación de cadena. Por encima de una cierta temperatura de techo, no ocurre la polimerización. ^{6}

Pasos

La polimerización en cadena usualmente tiene los siguientes pasos:

Iniciación de la cadena, usualmente por medio de un iniciador que da pie al proceso químico.

Los iniciadores típicos incluyen a cualquier compuesto orgánico con un grupo lábil: por ejemplo los grupos azo (-N=N-), disulfuro (-S-S-), o peróxido (-O-O-). Dos ejemplos son el peróxido de benzoílo y el AIBN.

Propagación de la cadena.

Transferencia de la cadena, la cual termina la cadena, pero el sitio activo es transferido a una nueva cadena. Esto puede ocurrir con el solvente, el monómero, u otro polímero. Este proceso incrementa la ramificación del polímero resultante.

Terminación de la cadena, que ocurre ya sea por combinación o por desproporción. La terminación, en la polimerización por radicales, es cuando los radicales libres se combinan y es el final del proceso de polimerización. ^{7}

El centro activo puede ser uno de varios tipos diferentes:

Un radical en polimerización por radicales libres, por ejemplo, el poliestireno, es producido al polimerizar estireno con peróxido de benzoílo como su iniciador radical.

Un carbocatión en polimerización catiónica, un ejemplo es el caucho sintético de isobutilo, iniciada con cloruro de aluminio ionizando al isobutileno.

Bajo las condiciones de reacción necesarias, la polimerización por adición puede ser considerada como una polimerización viviente. Esto es más visto con la polimerización aniónica ya que puede ser fácil de realizar sin pasos de terminación.

Reciclos de procesos de polimerización presencia de contaminantes.

La presencia de impurezas en reacciones de polimerización que utilizan catalizadores Ziegler-Natta afecta el desempeño de los mismos, y en consecuencia la productividad del sistema catalítico. Tres impurezas polares oxigenadas: acetona, etanol y agua, sobre la productividad del sistema catalítico $TiCl_4/MgCl_2/Al(CH_2CH_3)_3$, utilizado en la polimerización de etileno. Se encontró que un aumento en la concentración de estas impurezas provocó una disminución en la productividad siendo la acetona la que generó la mayor reducción en la producción.

Para los procesos de polimerización por radicales libres también se presentan impurezas en la carga del etileno gas hacia los reactores de polimerización, entre otras encontramos metano, etano, monóxido de carbono, dióxido de carbono y acetileno.

En la polimerización de etileno se tiene establecidos parámetros para las concentraciones permitidas de dichos contaminantes, por ejemplo para el caso de los polietilenos de baja densidad el metano tiene restricciones que impiden que supere las 200 ppm en la carga fresca que llega a la unidad; sin embargo, en el reciclo puede haber presencia de metano producto de los subproductos obtenidos de las reacciones de polimerización. Para el caso del etano es algo similar pero con la diferencia que las concentraciones pueden ir a las 500 ppm. ^{8}.

El oxígeno, es un contaminante de mucha precaución debido a que puede ocasionar descontrol en la temperatura de la reacción de polimerización y ocasionar

una descomposición por temperatura. Sin embargo hay que recordar que los iniciadores de reacción de polimerización vía radicales libres contiene oxígeno activo quien es, en consecuencia, el encargado de dar inicio a las reacciones y permitir la formación de cadenas.

El acetileno, es un contaminante de gran relevancia debido a que un exceso puede descontrolar la reacción y ocasionar alteraciones que pueden repercutir en la operación de las unidades, en tópicos tales como la seguridad de procesos y la seguridad industrial.

El acetileno genera un efecto de auto aceleración en las reacciones de polimerización, este evento puede ocasionar la formación de cadenas cortas de polímero, debido a que la presencia de acetileno genera terminación prematura de la cadena por entrecruzamiento de las mismas. Cuando la presencia de este contaminante supera los límites en su concentración que suelen estar en el orden de los 25 ppm en la carga fresca, y si además se sostiene en el tiempo es decir más de 2 horas con esta operación, se pueden generar gran cantidad de oligómeros que causan ensuciamiento en los sistemas de enfriamiento y en los sistemas de extrusión. Un ensuciamiento con polímero de bajo peso molecular puede ocasionar que se tenga que retirar tuberías de las plantas y desinstalación de equipos.

El monóxido y el dióxido de carbono son contaminantes propios del proceso de polimerización y tiene su origen en las reacciones de descomposición generadas en el reactor de polimerización, estos contaminantes no son deseados pero hacen parte del proceso, su influencia en la reacción es trivial, pero en cantidades desbordantes pueden causar daños a la operación o a la seguridad de las unidades, por ejemplo en algunos ocasiona ligeramente una disminución del tiempo de residencia, lo cual obliga a realizar ajustes más severos en la presión del reactor de polimerización y debido a esto aumentar en algún grado riesgo a descomposición o descontrol de la reacción.

En general los productos contaminantes que se manejan en la polimerización del etileno no son favorables para la rentabilidad del proceso, pero si son necesarios en ciertas cantidades mínimas para obtener el producto ramificado que desea el proceso, lo importante es el control que sobre ellas se tenga.

En la actualidad, la planta de polietileno II opera en condición normal con un reciclo hacia la planta de Etileno II, equivalente a un 25% del total de la carga de la planta, la cual proviene de la unidad de Etileno II de la GRB.^{9}.

La corriente de reciclo de etileno proviene del proceso de separación que ocurre una vez finalizada la polimerización del etileno en el reactor autoclave con la presencia de iniciadores de reacción. Esta corriente de reciclo posee subproductos de la reacción tales como etano, metano, CO y CO₂. Dicha corriente se divide en dos subcorrientes una que va al reactor nuevamente pasando por el compresor de alta presión y otra que retorna a la Unidad de Etileno; sus cantidades son del 93% y 7% de masa respectivamente.

El problema que se analizó está relacionado con la disminución de la corriente de reciclo que retorna a la unidad de etileno, y de esta manera se obtuvo un mejor aprovechamiento de la carga, debido a que en la actualidad el equivalente de dicha corriente con respecto a la carga fresca de la Unidad de Polietileno es muy alto respecto a unidades similares ubicadas en otros países; los datos hablan de relaciones de reciclo que oscilan entre 15% en masa y 18% en masa de la carga fresca que ingresa a la planta.

La disminución de la corriente se aplica cuando se dan las siguientes condiciones:

Que la unidad de etileno II presente un problema técnico y la carga a la unidad de polietileno sea suministrada en su totalidad del tanque de almacenamiento de carga (tanque criogénico). Debido a esta condición la corriente de reciclo que

normalmente la recibe la unidad de etileno, debe ser desviada hacia la red de gas combustible de la refinería, es allí donde aplica la disminución de reciclo para evitar que un producto valioso etileno grado petroquímico se convierta en un producto de menor valor gas combustible.

La simulación, una corrida experimental de planta y los análisis para establecer un modelo operacional y la cuantificación del riesgo son los tópicos para demostrar la viabilidad del estudio.

Reacción para la obtención de Polietileno.

Proceso de reacción por radicales libres.

De todas las polimerizaciones de crecimiento en cadena, las polimerizaciones por radicales libres son las más importantes en volumen de producción. Casi el 50% de los polímeros sintetizados a nivel mundial (250 millones ton/año) se producen por esta vía. Las razones fundamentales de este éxito son: muchos de los monómeros vinílicos y acrílicos (y los de mayor uso) polimerizan por vía radicales libres; las reacciones se pueden llevar a cabo a temperaturas moderadas (< 100 °C); se requieren menores requerimientos de pureza (tanto en monómeros como en iniciadores) para que la reacción se desarrolle eficientemente; y - permite la producción de copolímeros por polimerización simultánea de dos o más monómeros en el mismo medio.

Etapas de la polimerización vía radicales libres.

Etapas de Iniciación

Por la descomposición térmica del iniciador se forma un radical libre y se produce la fijación de una primera molécula del monómero, formándose el primer centro

activo. En general se lleva en dos pasos, primero, la descomposición determinante de la velocidad del iniciador en radicales libres,



Y la velocidad de descomposición es:

$$R_d: d[I]/dt = K_d[I].$$

Donde R_d es la velocidad de descomposición del iniciador y I es la concentración del iniciador.

La adición de una unidad M_1 de monómero para formar una cadena radical.



Su velocidad de iniciación es:

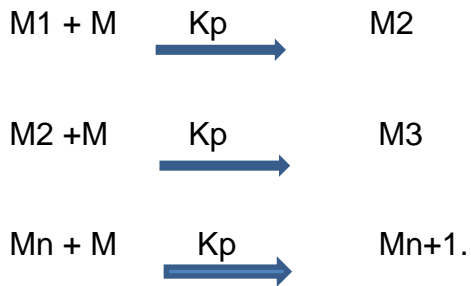
$$R_1: d[M]/dt = 2fK_d[I].$$

R_1 es la velocidad de iniciación, K_d es la constante de descomposición, f fracción de los radicales formados e I es la concentración del iniciador.

Etapa de propagación

En esta etapa la cadena se propaga y va formando ramificaciones laterales, se dan uniones de cadenas de tamaño menor e inician la formación de la cadena final, sobretodo la parte dorsal y algunas ramificaciones lineales, es importante mencionar que en esta etapa se definen propiedades mecánicas tales como la resistencia al desgarro y al impacto.

El crecimiento de las cadenas se efectúa por la adición sucesiva del monómero sobre los centros activos y se hacen notar moléculas de monómero M por muchas repeticiones de este paso.



$$R_p : d[M]/dt : K_p M^*M.$$

Donde R_p es la velocidad de propagación, K_p es la constante de propagación, M^* monómero radical y M es el monómero.

Etapa de terminación

En esta etapa se presenta la etapa final de la cadena para su cierre y formación final, puede darse por combinación, desproporción o acoplamiento.

En esta etapa se define el grado de ramificación el cual es de vital importancia puesto que es quien diferencia este tipo de polietileno y por eso la denominación de polietileno de baja densidad ramificado. En esta etapa se definen propiedades importantes por tener incidencia directa en la densidad del polímero y en su índice de fluidez.

Por combinación:



Por desproporción:



La velocidad de terminación es:¹

$$R_t : d[\text{M}]/dt = 2k_t [\text{M}].$$

Resumen del proceso industrial para producción de polietileno de baja densidad ramificado. (GRB).

La Planta de Polietileno II produce polietileno de baja densidad empleando el proceso I.C.I. (producción de polietileno a alta presión). Las principales etapas del proceso son las siguientes:

- *Compresión.*

El etileno suministrado por la Unidad de Etileno y se mezcla con el etileno proveniente del compresor reforzador (reciclo de baja presión y collarines), y es llevado hasta las condiciones de reacción (aproximadamente 18100 psig) por medio de los compresores primario y secundario.

¹ BOUDART, M. *Cinética de Procesos Químicos*. Ed. Pearson, Madrid. 1974

- *Reacción.*

El etileno comprimido ingresa a un reactor del tipo vasija autoclave, en donde se pone en contacto con los iniciadores de reacción (Terbutil-peroxiacetato, Terbutil-perpivalato) produciéndose polietileno de baja densidad. El porcentaje de conversión de etileno en el reactor alcanza valores de 13.5 – 14.5 % aproximadamente. El estricto control de la temperatura que requiere el proceso en las diferentes secciones del reactor se efectúa manejando el flujo de inyección de iniciadores, así como el tiempo de vida media de los mismos.

- *Separación.*

La corriente proveniente del reactor (principalmente polietileno y etileno sin reaccionar) pasa por una válvula de extrusión, la cual reduce la presión a 3000 psig; la corriente es llevada luego a dos separadores, uno de alta presión (3000 psig) y otro de baja presión (4 psig) en donde se le retira al polietileno líquido la mayor parte del etileno sin reaccionar. En el separador de baja presión, y dependiendo del tipo de resina en producción, se suministran aditivos al polietileno, los cuales permiten mejorar ciertas propiedades como la resistencia a la oxidación, antiadherencia y capacidad de deslizamiento. Una fracción del etileno retirado en el separador de alta presión es enviada a la Planta de Etileno II para su purificación, y el etileno restante (incluyendo el retirado en el separador de baja presión) es recirculado al proceso.

- *Extrusión.*

El polietileno proveniente del separador de baja presión es llevado a un extrusor, en donde un tornillo sin fin lo bombea a través de una platina perforada, para luego pasar a una cámara en donde es cortado y enfriado rápidamente transformándose

en pellets sólidos. Estos pellets son llevados a un secador centrífugo, un dispositivo clasificador y finalmente a las tolvas de almacenamiento horario.

- *Almacenamiento y empaque.*

Por transporte neumático, el polietileno es llevado de las tolvas de muestreo horario a tolvas de mezclado, en donde se homogeniza el producto, para luego ser llevado finalmente a las tolvas de empaque, a la tolva de venta a granel o a las tolvas de almacenamiento. El polietileno producido puede ser transferido por medio de un dispositivo neumático a las tolvas de almacenamiento de la Planta de Polietileno I (Unidad 2200).

- *Reciclo de Etileno*

El reciclo en las plantas de polietileno tiene la función de retirar una cantidad de etileno gas que no reaccionó, en la polimerización ocurrida en el reactor.

Dicha corriente gaseosa regresa a la unidad de Etileno para unirse con la corriente de alimento a dicha unidad y entrar a ser parte nuevamente del proceso, en este paso la corriente se somete a lavado con soda y a los procesos de separación de etano, metano, propano y butano, para luego retornar a la unidad de polietileno.

Esta corriente de reciclo se hace necesaria para retirar al gas CO₂, metano y etano, los cuales se encuentran inmersos en el gas que no reaccionó.

Esta corriente gaseosa es de gran importancia para la unidad debido a que hace parte del sistema de presión media de la planta, la cual está ligada a la succión de los compresores de alta presión. ^{10}.

✓ Análisis del mezclado de un reactor de polimerización.

En él estudió se analiza 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. Ellos desarrollaron 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 desarrollaron 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 m³ y otro de 0.384 m³), además se varió la velocidad de agitación (entre 350 RPM y 700 RPM) y 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 (τ_m), en $\pm 11.5\%$ para el reactor tubular con el modelo PFR el cual muestra importantes variaciones en el perfil de la 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.

El efecto del tiempo de residencia de un reactor autoclave industrial se ve afectada debido al mezclado imperfecto en los reactores autoclaves, los modelos de compartimientos (los cuales dividen los reactores en diferentes partes correspondientes a la mezcla) los cuales son ampliamente empleados.

Para una mejor simulación la idea es que el reactor completo puede ser modelado como una combinación de reactores CSTR con intercambio de masa y energía entre ellos, es común que se usen modelos de compartimientos para representar el reactor.

Para representar el reactor de alta presión de polimerización a través de un modelo es necesario considerar las cinéticas de reacción que están involucradas en las múltiples reacciones que suceden. ^{11}

✓ Simulación de reactores de polimerización de etileno en suspensión.

En el estudio se realizó la simulación de los reactores e intercambiadores de calor de una planta de Polietileno de alta densidad. Para tal propósito utilizaron un paquete de simulación de Aspen plus polymer, que facilita la predicción del comportamiento de algunas variables claves del proceso de polimerización en suspensión.

El tipo de reactor utilizado fue el de reactor de tanque con agitación continua RCSTR, los modelos para representar las propiedades termodinámicas del sistema POLYNRTL para los equipos asociados al sistema, el modelo cinético utilizado fue el Ziegler Natta y realizaron los respectivos balances de masa para cada sistema de polimerización con el fin de verificar cada circuito y comparar el flujo final con las variables de operación.

En la simulación de los intercambiadores se pudo establecer que había una afectación al factor de ensuciamiento de los equipos, la simulación del reactor fue un factor determinante debido a la información que esta nos arroja para el estudio y el impacto en las propiedades mecánicas de la resina en producción.^{12}

El objetivo de este trabajo es realizar un estudio técnico económico con la disminución del reciclo de etileno gas hacia la planta de Etileno II, para obtener beneficios económicos, sin afectar la calidad de las resinas de la planta de Polietileno II de la GRB.

Dicho estudio será soportado con simulaciones de las condiciones operativas y la relación con las propiedades que determinan los polietilenos de la Refinería de Barrancabermeja, de igual manera se realizara corrida experimental para corroborar lo resultados de la simulación y para la aplicación del análisis.

Analizar los costos beneficio por la implementación del esquema de operación con la variación en el flujo másico del reciclo de la planta de Polietileno, integrando la optimización del beneficio económico versus operación de la unidad.

3. METODOLOGÍA

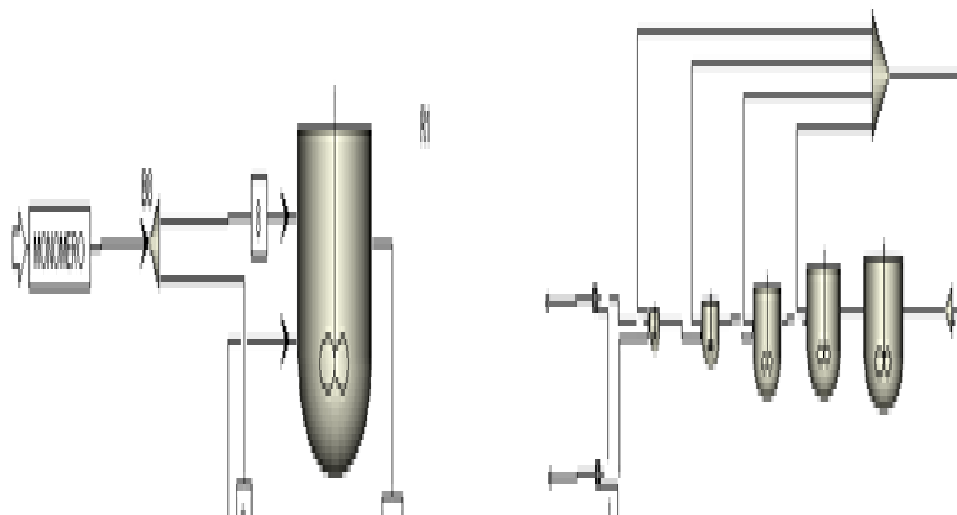
3.1 SIMULACIÓN DEL REACTOR AUTOCLAVE DE POLIMERIZACIÓN.

Para esta simulación se asume la división del reactor autoclave en 5 reactores CSRT, los cuales se distribuyen a lo largo del reactor de polimerización. (La subdivisión en 5 reactores se debe a las diferentes temperaturas a lo largo del reactor y a la diferencia de pesos moleculares y formación de cadenas poliméricas)

Estas subdivisiones de reactores se asumen de iguales dimensiones, para efectos de balances de masa y energía.

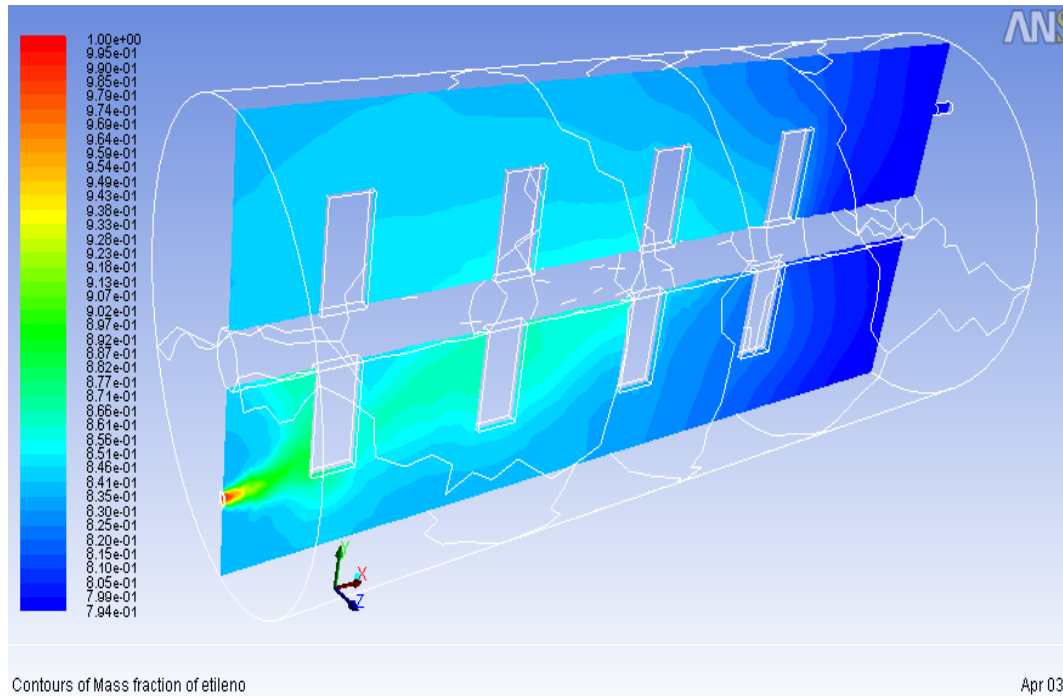
A continuación se ilustra la gráfica de la subdivisión del reactor autoclave.

Figura 2. Subdivisión del reactor autoclave.



Fuente: Centro de Innovación y Desarrollo en petroquímica. Instituto Colombiano del Petróleo. ICP.

Figura 3. Perfiles de concentración de etileno en reactor autoclave.



Fuente: Centro de Innovación y Desarrollo en petroquímica. Instituto Colombiano del Petróleo. ICP.

En la figura 3 se ilustran las diferentes concentraciones del monómero (Etileno), a lo largo del reactor de polimerización, es evidente que en la zona de cima del reactor exista mayor concentración de Etileno debido a que allí la formación de cadenas largas es menos frecuente por el diseño del proceso, de igual manera en la zona de fondo del reactor es muy inferior la concentración de Etileno puesto que allí la mayoría del polímero está formado.

La importancia de la figura 3 radica en el tema de seguridad de procesos, debido a que en las zonas de mayor concentración de etileno la reacción debe tener equilibrio óptimo con el iniciador que se utiliza, para evitar aumentos desmesurados de calor.

La zona media del reactor esta determinada por la formación de cadenas cortas del polímero, para efectos de la simulación esta zona presenta dos fases, y allí las

propiedades del polímero son diferentes a la zona de fondo donde ya hay formación en 90% del producto deseado.

En el siguiente cuadro se ilustra los datos de alimentación para poder correr el programa establecido para el cálculo de las diferentes propiedades de las resinas poliméricas. ^{13}

Tabla 1. Datos del simulador

Variables		Simulación 1	Simulación 1	Smlación2	Smlación3	Smlación4
Tiempo	hora del día, 12 H	1	12	24	36	48
Temp°F	T1	372	372	378	372	372
Temp°F	T2	372	372	378	369	369
Temp°F	T3	493	493	490	490	490
Temp°F	Tfeed1	130	130	80	120	120
Temp°F	Tfeed2	100	100	80	110	110
Prespsia	Presion	17391,34614	18006,60485	16883,05	18050	18110
Flujo A lb/h.	flujo másico etileno	6200	14000	3000	14600	14600
fracción	pureza	0,99995	0,99995	0,99995	0,99995	0,99995
Flujo B Lb/h.	Reciclo	600	3500	400	3500	2850

Fuente: Centro de Innovación y Desarrollo en petroquímica. Instituto Colombiano del Petróleo. ICP.

T1: Temperatura de control de cima del reactor 2251.

T2: Temperatura de control del medio del reactor 2251.

T3: temperatura de control de fondo del reactor 2251.

Tfeed1: Temperatura de entrada de gas de cima del R2251.

Tfeed2: Temperatura de entrada gas de medio del reactor 2251.

Flujo A: Es el flujo másica de carga a la planta.

Flujo B: Es el flujo másico de reciclo hacia Etileno II.

Figura 4. Expresiones cinéticas para el modelo ecuaciones. ^{14}

$$\begin{aligned}
 R_{P_n} = & \left\{ 2 \cdot k_I \cdot [I] + (k_{tr}^{mon}[M] + k_{tr}^{sol}[S]) \cdot \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] \right\} \cdot \delta(n-1) \\
 & + k_p \cdot [M] \cdot ([P_{n-1}] - [P_n]) \\
 & - \left\{ k_{tr}^{mon}[M] + k_{tr}^{sol}[S] + (k_{td} + k_{tc}) \cdot \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] \right\} \cdot [P_n] \\
 & + k_{tr}^{pol} \cdot n \cdot [D_n] \cdot \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] - k_{tr}^{pol} \cdot [P_n] \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot [D_i] \\
 \\
 R_{D_n} = & \left\{ k_{tr}^{mon}[M] + k_{tr}^{sol}[S] + k_{td} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] \right\} \cdot [P_n] \\
 & + \frac{1}{2} \cdot k_{tc} \cdot \sum_{i=1}^{n-1} [P_i] [P_{n-i}] + k_{tr}^{pol} \cdot [P_n] \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot [D_i] \\
 & - k_{tr}^{pol} \cdot n \cdot [D_n] \cdot \sum_{i=1}^{\infty} [P_i]
 \end{aligned}$$

Fuente: Centro de Innovación y Desarrollo en petroquímica. Instituto Colombiano del Petróleo. ICP.

Tabla 2. Reacciones y constantes cinéticas utilizadas en el modelo. ^{15}

Reacción	Reactivos	Productos	Ea, J/kmol	Va, J/Pa-kmol
descomposición de iniciador	I ₂	→ 2R	1.24E+08	0.000
iniciación de cadena	R + M	→ P ₁	2.96E+07	-0.020
propagación	P _n + M	→ P _{n+1}	2.96E+07	-0.020
terminación desproporción	P _n + P _m	→ D _n + D _m	1.00E+07	0.013
terminación por combinación	P _n + P _m	→ D _{n+m}	1.00E+07	0.013
transferencia monómero	P _n + M	→ D _m + P ₁	4.62E+07	-0.020
transferencia polímero	P _{n,a} + D _{m,c}	→ D _{n,b} + P _{m,c+1}	3.76E+07	0.004
backbitting	P _n	→ P _n + ramificación corta	3.77E+07	-0.023
escisión beta	P _{n,b}	→ D _{n-q,b} + P _{q,1}	8.37E+07	-0.019

Fuente: Centro de Innovación y Desarrollo en petroquímica. Instituto Colombiano del Petróleo. ICP.

En el desarrollo del modelo se debe considerar el equilibrio de fases del sistema etileno-polietileno, ya que la fase de la mezcla reaccionante controla la cinética de polimerización y por lo tanto, la estructura del polímero y las propiedades finales.

La mezcla reaccionante puede existir en la región de dos fases (fase rica en etileno y fase rica en polietileno) o en la región de una fase según las condiciones de presión, temperatura y composición de polímero en el reactor.

En la figura 4 se pueden plantear los balances de polímero vivo (P_n) y polímero muerto (D_n) de grado de polimerización n . Con la suma de los dos balances se obtiene el polímero total (P_n+D_n) y se puede construir la distribución completa de pesos moleculares. Los términos de reacción del balance se pueden observar en la figura 4, donde k_d es la constante de descomposición, k_{tr}^{mon} es la constante de transferencia de monómero, k_p es la constante de propagación, k_{tr}^{sol} es la constante de transferencia de solvente, k_{td} es la constante de terminación por desproporción, k_{tc} es la constante de terminación por combinación, k_{tr}^{pol} es la constante de transferencia de polímero.

Las propiedades finales del polímero como son el índice de fusión y la densidad se calculan a partir de su dependencia con la distribución de pesos moleculares y de cadenas cortas.

Verificación del modelo.

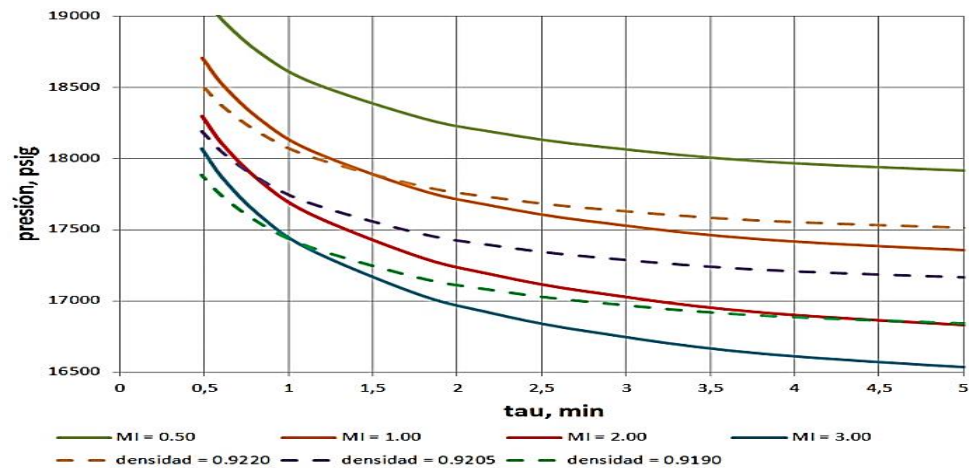
La verificación del modelo se realiza con los resultados obtenidos en la corrida experimental de planta.

El programa es realizado en Visual C, en él se introducen los balances de materia y energía de las subdivisiones de los reactores que componen el reactor autoclave de polimerización, después se introducen las expresiones cinéticas con sus respectivos balances de polímero vivo y polímero muerto, con estos elementos dentro del paquete de programación se establecen subrutinas en Excel para que el programa arroje los resultados que necesitamos, es decir distribución de pesos

moleculares, distribución de cadenas cortas ramificadas, estas propiedades se traducen en Índice de fluidez, densidad, Gel de película e Índice de Blancura.

Resultados de la simulación Anexo 1.

Figura 5. Variación de la densidad con la presión, tiempo de residencia e índice de fusión.



Al realizar variaciones en el reciclo de la unidad de polietileno la carga de etileno al reactor aumenta el tiempo de residencia (τ), lo que implica que cada reacción de la tabla 1 va a tener más tiempo para reaccionar, entonces se producirán más cadenas largas (transferencia de polímero), más cadenas cortas, etc., en cambio si se reduce τ se requerirá incrementar la severidad en la operación (presión) para obtener productos similares.

Los resultados del modelo de simulación modificando τ y presión se observa la figura 3, de la cual se concluye que a presión constante la densidad aumenta al aumentar τ , pero el MI disminuye. Para cumplir con la especificación del MI se puede seguir la curva de MI constante, por ejemplo si $MI = 2.00$, al aumentar τ se debe reducir la presión, pero a su vez la densidad se reduce, incluso por debajo de

la especificación del producto, lo que limita el tiempo de residencia a valores menores de 2 minutos:^{16}

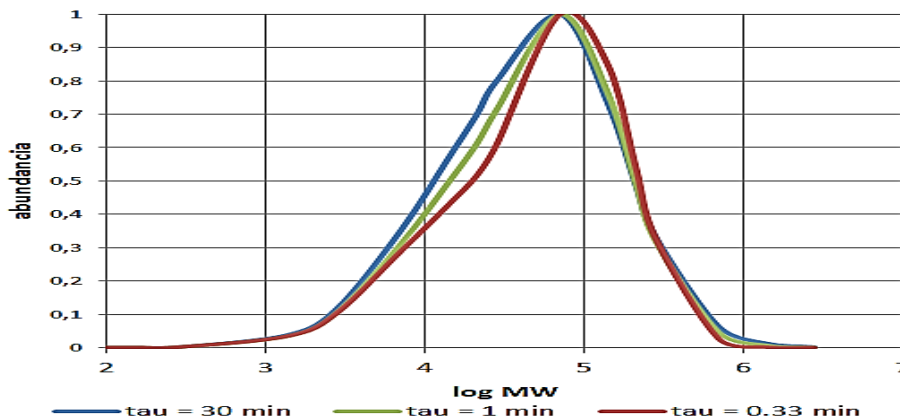
Tabla 3. Valores promedio de pesos moleculares y densidad de polímero y ramificaciones cortas con MI=2 al variar el tiempo de residencia del reactor

tau	densidad	MWN	MWW	MWZ	PDI	SCB/1000 C
min	g/cm ³	g/mol	g/mol	g/mol		
30	0.9184	16712	91155	399711	5.45	28.20
1	0.9194	17439	88614	274369	5.08	21.80
0.33	0.9206	17659	87912	206828	4.98	14.10

El efecto del tiempo de residencia del reactor en la distribución de pesos moleculares de un producto de MI = 2.00 se observa en la figura 6 y en la tabla 2; donde PDI = polidispersidad y SCB/1000C = ramificaciones cortas por cada mil carbonos. Entonces, A mayor tau se tendrán más cadenas de mayor peso molecular y una distribución más ancha (polidispersidad) del polímero.

Aunque la densidad aumenta con el peso molecular, la variable que más afecta la densidad del polímero es la cantidad de ramificaciones cortas. La forma de las distribuciones de la figura 6 se ve afectada principalmente por las reacciones de transferencia de cadena de polímero y monómero donde la primera hace crecer la distribución hacia los pesos moleculares mayores, mientras que la segunda crece la distribución hacia los pesos moleculares menores. Cuando aumenta el tiempo de residencia las reacciones anteriores tienen más tiempo para reaccionar dentro del reactor lo que hace que la distribución se ensanche.

Figura 6. Distribuciones de pesos moleculares para polietileno de MI = 2.00 a diferentes tiempos de residencia. {17}



El efecto del tiempo de residencia del reactor en la distribución de pesos moleculares de un producto de MI = 2.00 se observa en la figura 6 y en la tabla 3; donde PDI = polidispersidad y SCB/1000C = ramificaciones cortas por cada mil carbonos. Entonces, A mayor tau se tendrán más cadenas de mayor peso molecular y una distribución más ancha (polidispersidad) del polímero. Aunque la densidad aumenta con el peso molecular, la variable que más afecta la densidad del polímero es la cantidad de ramificaciones cortas.

La forma de las distribuciones de la figura 6 se ve afectada principalmente por las reacciones de transferencia de cadena de polímero y monómero donde la primera hace crecer la distribución hacia los pesos moleculares mayores, mientras que la segunda crece la distribución hacia los pesos moleculares menores. Cuando aumenta el tiempo de residencia las reacciones anteriores tienen más tiempo para reaccionar dentro del reactor lo que hace que la distribución se ensanche.^{17}

3.2 DESARROLLO MODELO OPERATIVO DE LA UNIDAD DE POLIETILENO CON LA MODIFICACIÓN EN LA VARIABLE DE FLUJO DEL RECICLO HACIA ETILENO II.

En el desarrollo del modelo se establecen los parámetros de las variables claves del proceso para mitigar desvíos en la calidad de los productos y en la integridad de los procesos.

Con la información obtenida de los balances de masa y energía y con los resultados de la simulación del reactor autoclave de polimerización se pueden ajustar parámetros puntuales relacionados con la presión del reactor, los flujos de carga al reactor y las temperaturas de reacción, teniendo como prioridad la no desviación de las guías y las ventanas operativas y ceñidos a los diagramas de flujos emitidos por el licenciador de la tecnología, con estos parámetros se establece un modo de operación con sus debidos análisis de riesgos y con la participación de todo el personal operativo y con su respectiva socialización.

Para el caso del nuevo esquema operativo de la unidad de Polietileno II, se establecieron los siguientes parámetros puntuales:

Variación en la presión del reactor 2251:

El reactor 2251 trabaja en un intervalo de presión que oscila entre 17000 psi y 18400 psi, esta presión está sujeta a el porcentaje de apertura de la válvula PICV22551 que es la que permite el paso del polímero y el gas del reactor al separador de alta presión, y también depende de la temperatura de la carga etileno grado petroquímico la cual varía en el día y la noche.

Bajo el nuevo esquema operativo se espera que la presión del reactor aumente en aproximadamente entre un 10- 15%, esto debido a la mayor presencia de etano en la carga hacia el reactor.

Variación en la temperatura de fondo del reactor:

En la medida en que se disminuya el gas de reciclo hacia Etileno II y aumente el reciclo hacia el reactor de polimerización, el efecto de aumento de etano causa un efecto de mayor distribución de cadena corta en la reacción de polimerización, lo que se refleja en aumento la propiedad de índice de fluidez, para contrarrestar esta desviación se disminuye la temperatura en la zona de reacción de fondo del reactor, manejando una relación de equivalencia par 1 °F de temperatura de fondo 100 lb/h de gas residual.

Variación de la carga de la unidad de polietileno II:

En la medida que se realizan ajustes en el flujo del gas residual que se desvía hacia la planta de Etileno II, se debe controlar el sistema de media presión d la unidad el cual está indicado en el PI22511, y debe ser controlado entre 2800 psi y 3150 psi, con la variación en el flujo del reciclo esta variable puede alcanzar los 3200 o 3250 psi y esto puede ocasionar un disparo de válvula de seguridad y a su vez un incidente de seguridad de procesos.

Variación en el gas de reciclo de la unidad de Polietileno II:

Esta es la variable objeto de estudio. Lo que n o quiere decir que sea la única en importancia, al realizar los ajustes en la variable se deben ir realizando ajustes en la presión de la carga y en la presión del reactor 2251.

Los ajustes en el flujo del reciclo se deben hacer de una manera paulatina y con seguimiento especial al sistema de media presión, los ajustes realizados indican por medio de los resultados que suministra cada hora el laboratorio como está la calidad de las resinas en cuanto al parámetro del índice de fluidez, variable clave para el procesamiento posterior del polímero al ser sometido a plastificación.

Para la realización de los ajustes del reciclo se deben tener en cuenta el comportamiento del compresor secundario, en cuanto a lo que tiene que ver con la capacidad del compresor, es decir evitar que el compresor disminuya la señal del PICV22504A menor a 13psi, lo cual puede causar la salida de los descargadores y a su vez una baja relación de compresión, de igual manera se deben tener en cuenta el manejo de la presión en el reactor 2251, la cual favorece la estabilidad de la cadena polimérica en formación.

Tabla 4. Condiciones iniciales y posibles resultados de las variables involucradas en los ajustes.

Reciclo FIC22502	Presión de carga PIC22502	Presión del R2251	Temperatura control F. TIC22507.	metano en carga al reactor.ppm.	Temp.succión C2253 TI22561.	Índice de fluidez
3500 lb/h	195psi.	17350 psi	496 °F	20	95 °F	1.70- 2.30g/min
2850 lb/h	4-6psi. ↓	200- 250psi	↑°F ↓	40 ↑	3°F ↑	0.15 ↑
2500 lb/h	2-4psi ↓	100- 150psi.	↑°F ↓	55 ↑	2°F ↑	0.1 ↑
2100 lb/h	2-4psi. ↓	150- 200psi.	↑°F ↓	60 ↑	2°F ↑	0.1 ↑

Las flechas hacia abajo indican disminución del valor de la variable, y las flechas hacia arriba indican aumento del valor de la variable indicada.

Procedimiento para aplicar modelo operativo anexo 2.

3.3 REALIZACIÓN DE CORRIDA EXPERIMENTAL EN LA PLANTA.

Corridas realizadas en las siguientes fechas:

13, 14 y 15 de enero 2016 y 25,26 27 y 28 del mes de febrero de 2016.

En la corrida realizada se diseñó un plan para realizar los respectivos ajustes operativos y establecer los cambios en la variable objeto del estudio “Reciclo de Etileno gas hacia la unidad de etileno II”, al ajustar esta variable se tuvo en cuenta variaciones en la presión del rector y en los flujos de la carga fresca y de la carga al reactor de polimerización.

Una vez ajustados los parámetros operativos se procedió a realizar la toma de las muestras y la respectiva marcación para posteriormente se llevadas al laboratorio del departamento y realizar los análisis de calidad establecidos por la GRB y con los cuales se realizan las ventas del producto.

Parámetros de calidad: Índice de fluidez, Densidad del polímero, geles de película en la resina.

Se realizó un análisis de la cromatografía del gas de reciclo, se realizó la toma de muestra para establecer los parámetros de contaminantes presentes en el reciclo; esta actividad se realiza debido al aumento de la concentración de etano en la carga del reactor 2251.

Para la realización de la corrida se establecieron intervalo de tiempos para la toma de muestras, las cuales se acumularon y rotularon para realizar análisis adicionales a los que se hacen de rutina en las plantas.

Se estableció el procedimiento previo de la operación de la planta con la disminución del reciclo de gas residual, entre los factores relevantes para el alistamiento de la planta esta presenta la comunicación oportuna con los implicados internamente, y de igual manera con nuestros proveedores que en este caso es la unidad de etileno II, al realizar la comunicación a etileno II, ellos deben realizar los respectivos ajustes debido a que van a tener disminución en el flujo del gas residual y de igual manera van a tener una disminución en la presión de la carga.

CONDICIONES GENERALES PARA LA REALIZACIÓN DE LA CORRIDA

De manera previa al inicio de toma de datos se requiere adelantar las siguientes actividades:

- Asegurar disponibilidad de *etileno grado petroquímico* con la operación estable de los lados fríos de UOP II y UOP I y un inventario mínimo en el K4102 de 1500 Ton para dar continuidad a la corrida de evaluación aunque uno de los lados fríos salga de servicio y Polietileno II continúe en operación. Responsable: Planeador de Producción.
- Efectuar la calibración de las balanzas WT-22208/209 de las tolvas horarias TV-2251A/B asociadas con el balance másico de las unidad: (duración: 1 semana) Responsable: Jefe Dpto. e Ingeniero Electrónico.
- Asegurar la disponibilidad de las bombas de inyección de iniciador de cima P2252A/B. Responsable: Planeador de Mantenimiento e Ingeniero Rotativo.

- Asegurar la disponibilidad de dos analistas de laboratorio en polietileno en cada turno para atender las solicitudes de medición de calidad de la producción obtenida durante la corrida de evaluación, contemplando la operación simultánea de las unidades U2200 y U2250. Responsable: Coordinador Inspección de Calidad.
- Asegurar la disponibilidad de grupo de operaciones e Ingeniero de planta.

DESARROLLO.

La corrida se iniciará un día después de alcanzar las condiciones de confiabilidad mecánica, cargas y medición necesarias; una vez la planta se encuentre operando estable al 100% de capacidad, se colocan condiciones de operación de la unidad con reciclo disminuido en un 40%, ajustes operacionales respectivos según procedimiento. PPQ-PPQ-I-135. En el Anexo (1) se presenta el análisis de riesgo de la realización de esta corrida y se determinan los controles requeridos en la operación.

Para la validación del modelo de simulación del R2251, se deberá obtener resina 641 bajo las condiciones establecidas en los escenarios descritos en la Tabla 5.

Tabla 5. Condiciones operacionales-Escenarios polietileno II 100% resina 641

	Presión D2252 (Psig)	Presión Descarga C2252 (Psig)	Temp. Succión C2253 (°F)	Temp. Gas Cima/medio aR-2251 (°F)	Reciclo (lb/h)	Presión R-2201 (Psig)	Perfil del R-2201 (°F)			Propiedades esperadas durante la aplicación				
							Cima	Medio	Fondo	ML	P	Geles de película	Velocidad de cizalla/viscosidad CP.	Conv. (%)
Base	204	2850-3000	75-100	100-145	3500	1700-18400	370	370	496	1.7-2.3 g/m	0.92-0.93	Max 3,15,60.	4-5/4000-4500.	13.5-15 %
1	200	3145	90	100-145	3400	1700-18400	370	370	496	1.91	0.9228	1,3,43	4.58/4253.02	14
2	198	3130	90	100-145	3000	17560	370	370	496	1.96	0.9229	1,4,49	4.69/4167	14
3	195	3120	92	100-145	2850	17650	370	370	496	1.97	0.9228	1,3,48	4.731/4139	13.9
4	193	3100	92	100-145	2500	17680	370	370	495	1.99	0.9228	1,3,46	4.768/4107	13.8
5	190	3085	94	100-145	2400	17740	370	370	495	2.05	0.9230	1,3,47	4.913/3986	13.7
6	188	3030	94	100-145	2100	17770	370	370	494	2.10	0.9227	1,3,53	4.932/3868	13.7
7	187	2975	96	100-145	2000	17800	370	370	494	2.11	0.9229	2,3,53	4.956/3823.	13.6

Las condiciones operacionales estipuladas en la Tabla 1 se encuentran dentro de las guías de control definidas para la operación segura y confiable de la planta, y para cada uno de los escenarios el modelo ha determinado unos valores de densidad, MI y peso molecular promedio de la resina a producir.

En cada escenario se tendrán 8 horas de producción, así: la primera hora se empleará para ajustar las condiciones operacionales de cada escenario, las siguientes cinco horas serán de estabilización de la operación y las dos horas restantes, para muestreo representativo de la resina producida (preferiblemente en la última hora). De esta manera, la corrida dura 3.5 días y se producirán 100 Ton de resina 640.

El cambio de pre-enfriador (E2253, E2257, E2258) y enfriador de reciclo de alta presión, se debe hacer coincidir con las dos primeras horas de ajuste de condiciones para el escenario en el cual sea requerido realizar el cambio –según nivel de ensuciamiento-, de manera que se garantice la estabilidad en las condiciones operacionales durante la producción de las horas siete y ocho del escenario.

Durante la corrida, junto con los especialistas se definirá si se requiere o no la operación de manera simultánea de los intercambiadores E2258A/B y la dilución de los iniciadores de cima, medio y fondo a menores concentraciones.

Durante la corrida se tomarán datos de tablero y campo para llenar los diagramas de banderas en los diferentes formatos diseñados para el registro de consumo de corriente de motores, % de apertura de válvulas de control, consumo de iniciador, generación de grasa y pelusa, temperaturas, flujos y presiones en intercambiadores de calor, compresores y en la unidad de refrigeración por absorción, consumos de servicios industriales, temperaturas, flujos y presiones en los sistemas de transferencia, y valores de vibraciones del equipo rotativo.

Esta aplicación se realizó porque se dieron las condiciones en la planta de Etileno II, en la cual se presentó el disparo del SC4100, bajo este parámetro de operación se realizó la aplicación.

Tabla 6. Variables de control de la operación.

Variables de control:	12/01/2016	13/01/2016
Carga de la planta de Etileno II :	15000 lb/h.	13350 lb/h.
Temperatura (TI22501°F):	(82- 118°F)	(120-130°F)
Reciclo hacia la planta de Etileno FIC22502:	3500 lb/h.	2100 lb/h.
TI22502 Temp. Reciclo EII.	(142-154°F)	(142-154°F)
Temp. de gas Cima el R2251 (TIC22503):	128 °F.	139 °F.
Presión succión del C2253 (PI22507):	2410-2480 psi.	2410-24050 psi.
Temp. de gas de medio del R2251 TIC22504:	92 °F.	134 °F.
Presión del R2251 (PIC22501):	17480psi-17630 psi.	17630psi-17930psi.
Temperatura de control de fondo del R2251.	482.5 °F.	480.25°F.

Fuente: Datos de las plantas de Polietileno departamento de Petroquímica GRB

Estas fueron las variables operativas que se analizaron durante la aplicación de la disminución del reciclo hacia la planta de Etileno II, cuando por razones de falla del C4102 o cualquier otra razón el reciclo hacia la unidad de Etileno II se desvía a la corriente de gas combustible.

Justificación de la variación de los parámetros operativos.

✓ Carga desde la Planta desde Etileno II:

En cuanto al flujo proveniente de Etileno II se refleja disminución del flujo de gas hacia la planta de Polietileno II, la razón es que al hacer el ajuste del reciclo de alta

presión, (Disminución del flujo de reciclo hacia Etileno II), el sistema de media presión el cual se refleja en la presión del SE2251, 3085 psi hasta 3135 psi, se aumenta e indica valores cercanos a la guía operativa, para contrarrestar esta condición se hace necesario disminuir de manera manual la presión del PIC22502, el cual es el que gobierna la carga hacia la unidad de Polietileno II, el valor inicial que oscila entre 192-200 psi y su nuevo valor oscila entre 172-180 psi.

✓ Reciclo hacia la planta de Etileno FIC22502.

El flujo de reciclo hacia Etileno II es la variable principal la cual se modifica para logra la disminución del gas hacia la corriente de gas combustible.

Al realizar el ajuste de 3500 lb/h a 2100 lb/h, es decir una disminución de 1400 lb/h , lo que genera un aumento en la presión del sistema de media presión, un aumento en la temperatura de la succión del C2253 y disminución de la presión de carga PIC22502.

✓ Temperatura de gas Cima el R2251 (TIC22503) y Temperatura de gas de medio del R2251 TIC22504.

Al realizar los cambios en el flujo del reciclo hacia Etileno II, se le realizan cambios a algunas variables para ajustar y mantener una operación estándar.

Sin embargo cuando ocurren los eventos y la planta de Polietileno II queda cargando del TK4102, se deben hacer ajustes en la planta de Polietileno II para lograr mantener la operación de la planta sin disturbios, esto debido a la capacidad de la P4129, bomba de carga de Etileno II; Entre esos ajustes esta aumentar las temperaturas de entrada de gas al R2251, esta condición encaja con los ajustes hechos en la carga.

- ✓ Temperatura de control de fondo del R2251.

La temperatura de control de fondo del R2251 se modifica con dos propósitos, el primero es ayudar a controlar el parámetro de calidad MI (Índice de fluidez), el cual se verá afectado por la acción del flujo de reciclo, debido a que el MI aumentara de manera significativa debido a la formación de mayor número de ramificaciones cortas en las moléculas de polietileno es decir si antes se formaba una cadena dorsal e 1500 carbonos de las cuales 300 carbonos eran de ramificaciones, ahora puede aumentar a 450 500 carbonos de ramificaciones, es decir que se puede comparar con intentar empacar un árbol que fue podado pero en su tronco principal aún hay ramas y antes tenía cierta cantidad de un tamaño X, pero ahora esa misma cantidad pero con tamaño X-1, lo cual ara que se ocupe un mayor volumen, esto también está relacionado con la densidad del producto hasta cierta medida, es decir no es directamente proporcional a la densidad.

El segundo parámetro está relacionado con la guía e control para la operación del R2251, en la medida en que se disminuya la temperatura de fondo del reactor será menor el aumento de presión en el reactor para controlar el MI, es decir el reactor viene trabajando en 17700 psi, sin el ajuste en la zona de fondo la presión puede terminar en 183050psi, valor muy próximo a la guía e control que es 18500psi, ahora con el ajuste de la temperatura de fondo el ajuste puede ir hasta 17900 o 18100psi, estos valores para las condiciones de operación actuales.

Resultados de los lotes en producción anexo 3.

4. RESULTADOS Y ANALISIS

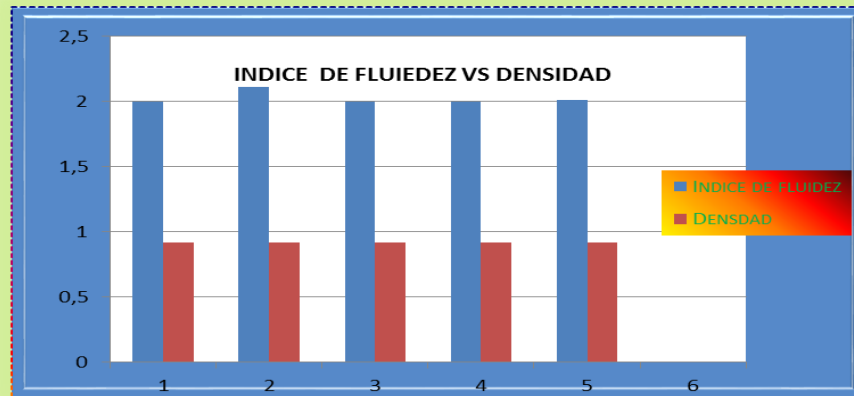
4.1 RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DEL REACTOR DE POLIMERIZACIÓN.

La simulación arrojó los resultados esperados, es decir los parámetros necesarios para que las resinas producidas puedan tener las propiedades de mercado adecuadas para ser utilizadas en el procesamiento de las materias primas poliméricas y ser transformadas en productos plásticos terminados.

Resultados del reciclo versus el índice de fluidez:

MI (gr/min)	Reciclo gas residual (lb/h)	Densidad gr/cc.
1) 2.0	400 /1000.	0.91968
2) 2.11	600	0.92064
3) 2.0	2850	0.92140
4) 2.0	3500	0.92128
5) 2.01	3500	0.92134.

Gráfica 1. Variación de la densidad y el índice de fluidez respecto al reciclo.



En la gráfica 1 se expresa la variación que tiene dos propiedades muy importantes del PEBD con respecto a la variación en el reciclo de gas residual.

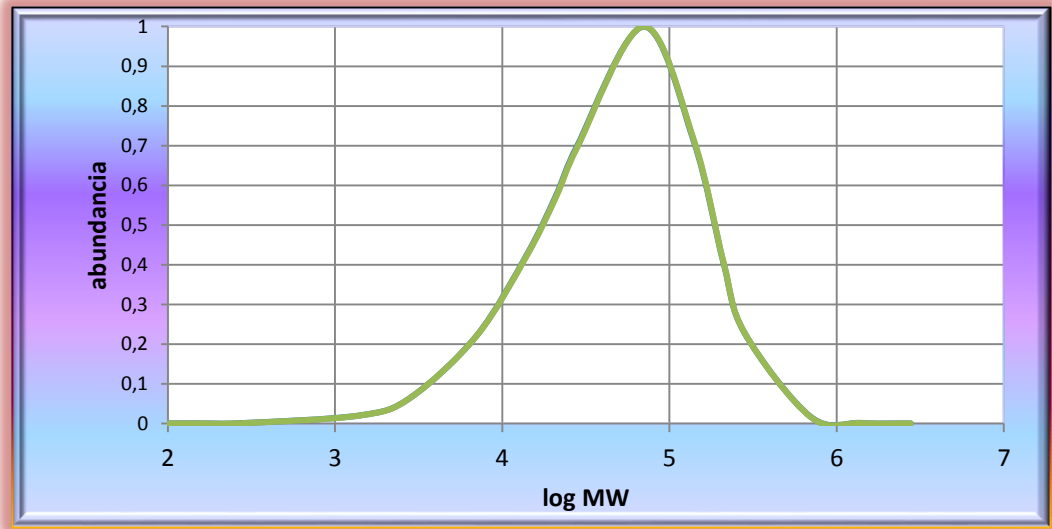
Los resultados están acorde al comportamiento natural con la variación del reciclo, centrándonos en la comparación de dos movimientos en el reciclo relacionados con 3500 lb/h y 2850 lb/h, en ellos se observa estabilidad en el índice de fluidez, y una leve variación en la densidad del polímero, cabe recordar que la densidad y el índice de fluidez tienen una relación estrecha pero no totalmente dependiente, es decir que en un momento dado un ajuste en el índice de fluidez puede aumentar o disminuir la densidad, pero en cierto grado ya la incidencia es muy poco representativa, ya que hay otros factores que inciden de manera más directa sobre la densidad tales como el grado de ramificaciones cortas.

Esto indica que la simulación nos da una referencia muy cercana a la realidad

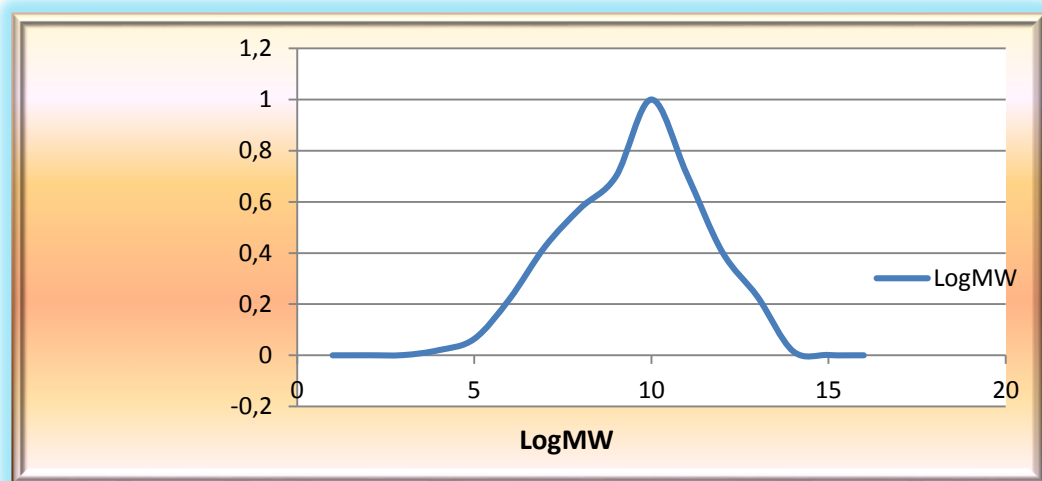
En relación a la variación en la densidad y en el índice de fluidez, el aumento en la densidad es una respuesta al aumento en la concentración de etano y la posterior

aceleración en la reacción de polimerización aumentando la formación de más polímero con menor peso molecular.

Gráfica 2. Distribución de pesos moleculares.



Gráfica 3. Distribución de pesos moleculares.



En la gráfica 2 y 3, se observa la distribución de los pesos moleculares de las cadenas en el polietileno analizado, el comportamiento de la distribución de pesos

moleculares esta dada por un campana, donde los primeros valores son menos pesados y en la medida que avanza la gráfica se aumenta hasta encontrar un máximo, este valor máximo hace referencia a un grupo de cadenas poliméricas que tienen el mayor peso molecular, este grupo es reducido pero en el cálculo final del peso molecular promedio incide de manera representativa para dicho valor y de igual manera incide en propiedades mecánicas tales como resistencia al desgarro y resistencia mecánica, después la figura de campana desciende de igual manera y con un ángulo similar, pero esto no quiere decir que el peso molecular está disminuyendo, quiere decir que las fracciones con mayor peso molecular son menos. {18}

Este tipo de gráficas son típicas para polietilenos de baja densidad ramificados, esto indica que la simulación está muy cercana a la realidad del comportamiento de las resinas analizadas.

A continuación se ilustran los datos correspondientes a La gráfica de distribución de pesos moleculares.

Tabla 7. Corrientes de flujos al reactor carga y contaminantes.

lb/h	flujo etileno entrada reactor	76565,3783	81052,2339
ppm	contaminantes entrada reactor	178,3340	219,0081
s	tiempo de residencia	25,3945	24,0121
g/gmol	MWN R1	25996	26367
g/gmol	MWW R1	52635	53385
g/gmol	MWZ R1	79972	81107

La gráfica 2 presenta mayor flujo de etileno y menor tiempo de residencia con respecto a la gráfica 3, esto explica el comportamiento en el cual la gráfica 3 de una manera muy leve muestra una distribución más amplia, lo que indica que hay más polímero de menor peso molecular que en la gráfica 2, sin embargo no quiere decir que tenga menor peso molecular, es respecto a la distribución,

El tiempo de residencia es una de las variables que disminuye debido a la mayor presencia de etano y CO en el reactor, este efecto genera mayor velocidad en formación de polímeros de menor peso molecular.^{19}

4.2 RESULTADOS DEL MODELO OPERATIVO DE LA UNIDAD DE POLIETILENO CON LA MODIFICACIÓN EN LA VARIABLE DE FLUJO DEL RECICLO HACIA ETILENO II.

Para la realización del modelo operativo se estableció como primera medida la consecución de un balance de energía las tres zonas definidas del reactor de polimerización R2251. El propósito de los balances de energía es establecer la cantidad de calor antes y después de la modificación de la variable de reciclo de gas residual FICV22502.

Son varios aspectos los que nos permiten esclarecer los balances de energía, en relación con la seguridad de procesos podemos establecer que un aumento significativo en cuanto a la generación de calor en el reactor de polimerización puede ocasionar un mayor riesgo a desequilibrio de la reacción y por ende a una mayor exposición a descomposición por aumento de temperatura, para el caso de nuestros resultados en de ajuste de la variable de gas residual a 2100 lb/h, dio como resultado un menor flujo de calor, por ende una menor exposición a descomposición por temperatura en el reactor de polimerización.

Balances de energía, y con las respectivas capacidades caloríficas para el monómero y el polímero. Para identificar los efectos en los cambios de los flujos del reciclo de la unidad.

$$Q = W * Cp * (\Delta T) = Q = Pz \Delta Reacción = W * Cp * (T1 - TE1).$$

$$P_{Z1} = \frac{W_1 \cdot C_p \cdot (T_1 - T_{E1})}{\Delta H_R}$$

$C_{p\text{Etileno}} \approx C_{p\text{Polietileno}} \approx 0.58 \text{ BTU/Lb.}^\circ\text{F}$; $T_1 = 370^\circ\text{F}$; $T_{E1} = 128^\circ\text{F}$.

$\Delta H_{\text{Reacción}} \approx 1530 \text{ BTU/Lb.}$ {19}

$W_1 = 37000 \text{ lb/h.}$

$P_{Z1} = (37000 \text{ lb/h}) \cdot (0.58 \text{ BTU/Lb}^\circ\text{F})(370-128)^\circ\text{F} / 1530 \text{ BTU/Lb.}$

$P_{Z1} = 3394.32 \text{ Lb/h.}$

$Q_1 = P_{Z1} \cdot \Delta H_{\text{Reacción}} = 3394.32 \text{ Lb/h} \cdot 1530 \text{ BTU/lb.} = \mathbf{5193309.6 \text{ BTU.}}$

$$P_{Z2} = \frac{W_1 \cdot C_p \cdot (T_2 - T_1) + W_2 \cdot C_p \cdot (T_2 - T_{E2})}{\Delta H_R}$$

$P_{Z2} = P_{Z1} + W_2 \cdot C_p \cdot (T_2 - T_{E2}) / \Delta H_{\text{Reacción}}$

$P_{Z2} = 37000 \text{ lb/h} \cdot 0.58 \text{ BTU/lb}^\circ\text{F} \cdot (370-370)^\circ\text{F} / \Delta H_{\text{REACCIÓN}} + 37000 \text{ lb/h} \cdot (0.58 \text{ BTU}) \cdot (370-92)^\circ\text{F} / 1530 \text{ BTU/lb.}$

$P_{Z2} = 3899,3 \text{ Lb/h.}$

$Q_2 = P_{Z2} \cdot \Delta H_{\text{Reacción}} = 3899.3 \text{ Lb/h} \cdot 1530 \text{ BTU/lb.} = \mathbf{5965929 \text{ BTU.}}$ {20}

$$P_{Z3} = \frac{W_1 \cdot C_p \cdot (T_3 - T_2) + W_2 \cdot C_p \cdot (T_3 - T_2)}{\Delta H_R}$$

$P_{Z3} = (37000 \text{ Lb/h} \cdot 0.58 \text{ BTU/Lb} \cdot (495-370)^\circ\text{F}) + (37000 \text{ Lb/h} \cdot 0.58 \text{ BTU/Lb} \cdot (495-370)^\circ\text{F}) / 1530 \text{ BTU/Lb}^\circ\text{F}$

$P_{Z3} = 3506.5 \text{ Lb/h}$ {21}

$Q_3 = P_{Z3} \cdot \Delta H_{\text{Reacción}} = 3506.5 \text{ Lb/h} \cdot 1530 \text{ BTU/Lb} = \mathbf{5364945 \text{ BTU.}}$

$Q_T = Q_1 + Q_2 + Q_3.$

$Q_T = 5364945 \text{ BTU} + 5965929 \text{ BTU.} + 5193309.6 \text{ BTU} = \mathbf{16524183.6 \text{ BTU.}}$

Balance de Energía con la Aplicación de la disminución del reciclo hacia Etileno II.

(3500 lb/h  lb/h 2100 lb/h.)

$P_{Z1} = (37200 \text{ lb/h}) \cdot (0.58 \text{ BTU/Lb}^\circ\text{F})(370-140)^\circ\text{F} / 1530 \text{ BTU/Lb.}$ {21}

$$PZ1 = 3243.45 \text{ Lb/h} * (1530 \text{ BTU} * \text{hLb}) = 3394.32 \text{ Lb/h.}$$

$$Q1 = PZ1 * \text{Delta H Reacción.} = 3394.32 \text{ Lb/h} * 1530 \text{ BTU/lb.} = 5364945 \text{ BTU/h}$$

$$Q1 = PZ1 * \text{Delta H Reacción.} = 3394.32 \text{ Lb/h} * 1530 \text{ BTU/lb.} = 4962480 \text{ BTU.}$$

$$Q2 = PZ2 * \text{Delta de reacción}$$

$$PZ2 = (37200 \text{ lb/h}) * (0.58 \text{ BTU/Lb} * \text{°F})(370 - 134) \text{°F.} / 1530 \text{ BTU/lb.}$$

$$PZ2 = 5091936 \text{ Lb/h} / 1530 \text{ BTU.}$$

$$Q2 = 3328.62 * 1530 = 5091936 \text{ BTU/h.}$$

$$Q3 = 37200 \text{ lb/h} * 0.58 \text{ BTU/Lb} * (T3 - T2) + 37200 \text{ lb/h} * 0.58 \text{ BTU/Lb} * (T3 - T2).$$

$$Q3 = 5394000 \text{ BTU/h.}$$

Q3 en la aplicación del proyecto.

$$Q3 = 2 * (37200 \text{ lb/h} * 0.58 \text{ BTU/h} * \text{°F} * (492 - 370) \text{°F}) = 37200 * 0.58 * 122 * 2 = 5264544 \text{ BTU/h.}$$

$$QT = 5394000 \text{ BTU/h} + 5091936 \text{ BTU/h} + 5264544 \text{ BTU/h.} = \mathbf{15750480 \text{ BTU/h.}}$$

Diferencia de calor antes de aplicar el proyecto y después de la aplicación del proyecto.

$$\mathbf{16524183.6 \text{ BTU/h} - 15750480 \text{ BTU/h} = 773703.6 \text{ BTU/h.} \{21\}}$$

Teniendo en cuenta este resultado desde el punto de vista de seguridad e procesos, se elimina el riesgo de mayor generación de calor en el proceso y por ende mayor exposición a una descomposición térmica en el R2251.

Ahora si recurrimos al balance global de energía la planta de Polietileno II

encontramos que el valor que disminuye de energía equivalente al balance realizado en el reactor está asociado a un aumento de carga de etileno gas hacia el reactor 2251, pero este aumento de carga y energía calórica se contrarresta con la disminución en el delta de energías de la temperatura de control de fondo del

reactor y la temperatura de control de la zona de medio del reactor, T1, T2 y T3. De igual mane a el aumento de las temperaturas de entrada de gas de cima y medio al reactor 2251, TE1 y TE2. ^{20}

4.2.1 Resultados de la corrida experimental y aplicación de la propuesta técnica en la planta. Las corridas realizadas en las siguientes fechas, 13, 14 y 15 de enero 2016 Lotes en producción del mes de enero.

Tabla 8. Resultados de los lotes producidos en la corrida de Planta.

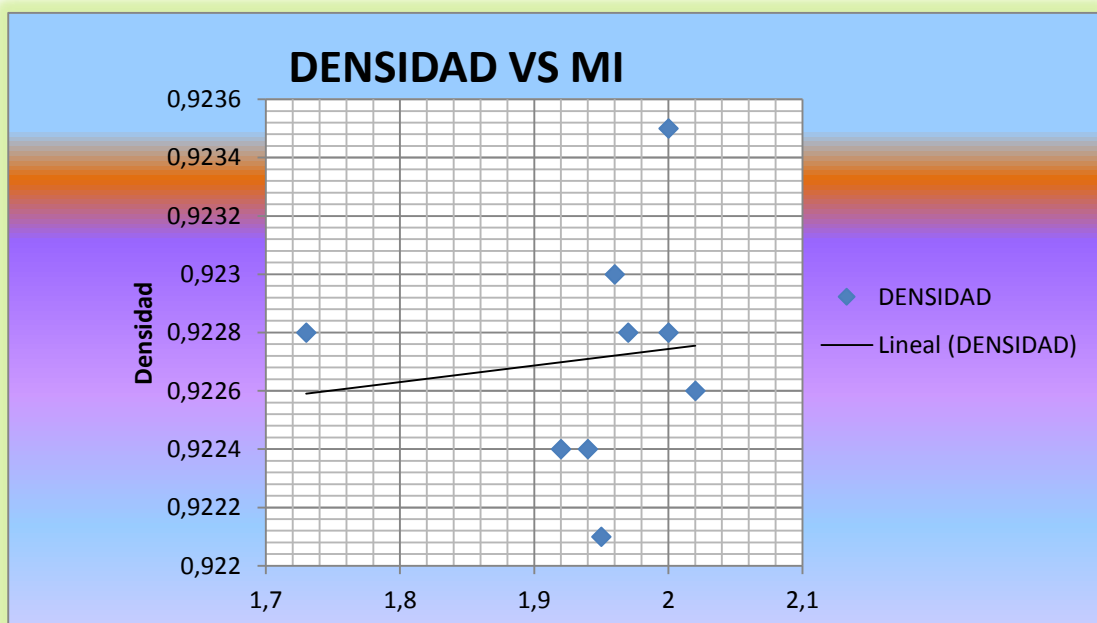
Propiedades del Polietileno.	Lote 1.	Lote 2.	Lote 3.	Lote 4.	Unidades
Índice de fluidez MI	1.95	1.97	2	1.94	g/min*10 ASTM D 1238-13.
Densidad a 23°C.	0.9221	0.9228	0.9235	0.9224	gr/c ³ . ASTM D 792 DENSIDAD A 23 °c.
Aditivo Sílice.	1220	1154	1250	1264	mg/kg. ASTM D 5630.
Geles de película	1,3,43.	2,3,40.	1,3,46	1,3,39	ASTM D 3351
Índice de blancura	58.56	57.56	57.82	59.55	ASTM D 6290-13 COLOR EN POLIETILENO
Granulación.	99.8	99.8	99.8	99.7	ASTM D 1921-12 TAMANO PARTICULA PLASTICO
Aditivo Eruk.	697	605	605	686	DOW OP-32 ERUCAMIDA EN PELICULA DESLIZ.

4.2.2. Resultados de la corrida experimental y aplicación de la propuesta técnica en la planta. Las corridas realizadas en las siguientes fechas, y 25,26 27 y 28 del mes de febrero de 2016.

Tabla 9. Resultados de los lotes producidos en la corrida de Planta.

Propiedades del Polietileno	Lote 1.	Lote 2.	Lote 3.	Lote 4.	Lote 5.
Índice de fluidez MI.	1.92	2.02	1.73	1.96	2.0
Densidad a 23°C.	0.9224	0.9226	0.9228	0.9230	0.9228
Aditivo sílice	1254	1254	1274	1265	1323
Geles de película	1, 2, 36	2, 2, 38.	2, 3, 46.	2, 1, 47.	1,3, 40.
Índice de blancura	59.4	59.9	58.77	60	60
Granulación.	100%.	99%	99%.	100%.	100%.
Aditivo Eruk.	760	649	741	748	716

Gráfica 4. Densidad vs índice de fluidez.



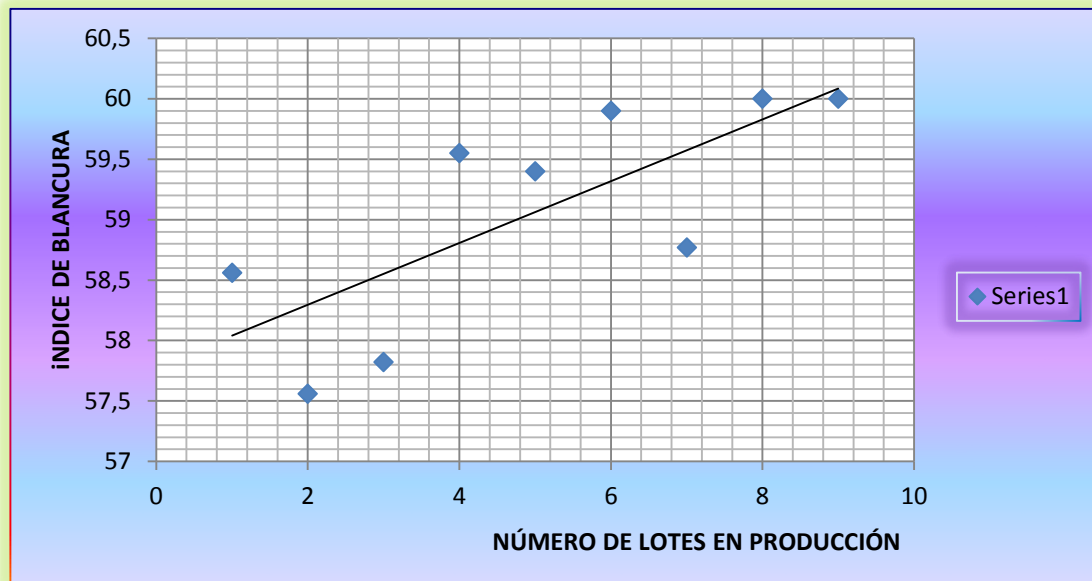
MI	DENSIDAD
1,95	0,9221
1,97	0,9228
2	0,9235
1,94	0,9224
1,92	0,9224
2,02	0,9226
1,73	0,9228
1,96	0,923
2	0,9228

En La gráfica confrontamos el índice de fluidez con la densidad.

Se puede observar que en los primeros valores la tendencia es que a medida que el índice de fluidez disminuye la densidad es mayor, y esto tiene una explicación lógica si relacionamos los conceptos de estas variables para los polímeros donde existe algún grado de familiaridad sin que la una dependa exclusivamente de la otra, es decir a mayor índice de fluidez menor densidad debido a que el polímero en producción posee un mayor grado de ramificaciones y por ende su la masa contenida en cierto volumen es menor a la de un polímero con menor ramificación, ahora estas variables no son dependientes porque ocurren casos por ejemplo en el lote en el cual la densidad fue de 0.9235 gr/cc, y es mayor a lotes con menor índice de fluidez, revisando la producción de este lote encontramos que hubo cambio e intercambiadores de calor y esto significa mayor cantidad de carga fresca a la unidad lo cual genera que haya disminución de los contaminantes que ingresan al reactor 2251, entonces el tiempo de residencia de este polímero es mayor debido a la no influencia del CO₂ y el oxígeno para la terminación de la reacción, sin embargo su peso molecular no se ve afectado y por eso el índice de fluidez tiene un valor mayor a otros lotes.

Revisando el valor de la presión del reactor en este lote influyó en el comportamiento debido a que su set point fue entre 17770 psi y 17820 psi, valores altos con respecto a la media de operación.

Gráfica 5. Índice de Blancura En Lotes Producidos.



El índice de blancura es una propiedad que indica la calidad del color de las resinas e polietileno de baja densidad, se traduce en amarillez o grado de amarillez bajo la iluminación de la luz del día para plásticos homogéneos, no fluorescentes cercano a incoloro transparente o a blanco traslucidos u opaco.

Según la norma ASTM D6290, la cual predice valores adecuados después de 55, para nuestros lotes obtuvimos óptimos valores por el orden de 57.2-60 en el espectrofotómetro o colorímetro.

Tabla 10. Análisis de Corrida datos de planta y variables Operativas.

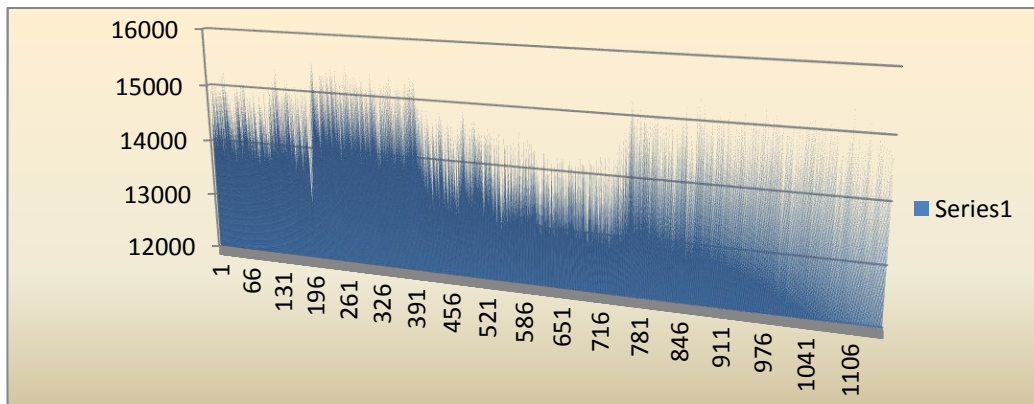
Etileno Carga: 14750 lb/h; 14900 lb/h; 15000 lb/h; 15200lb/h;15400lb/h.
Presión de Carga: 204psi; 205psi; 208psi; 209psi; 209psi.
Temperatura de succión C253: 92 °F – 100°F.
Presión del R2251: 17960psi; 17980psi; 18020pai; 18100psi; 18120psi.
Tgas de cima R2251:130 °F.
Tgas de medio: 100°F.
T rxn cima: 370°F T rxn medio: 370°F T rxn fondo: 495°F.

La corrida se realizó de manera progresiva disminuyendo el reciclo hasta 2743 lb/h esto se llevó a cabo en un tiempo estimado de 3 horas.

En la realización del ajuste operacional se realizó monitoreo constante a las variables de calidad y a las variables operativas.

Las siguientes son las variables operativas a las cuales se les realizó monitoreo:

Gráfica 6. Variación del Flujo de la carga a la unidad vs modificación del reciclo hacia Etileno.

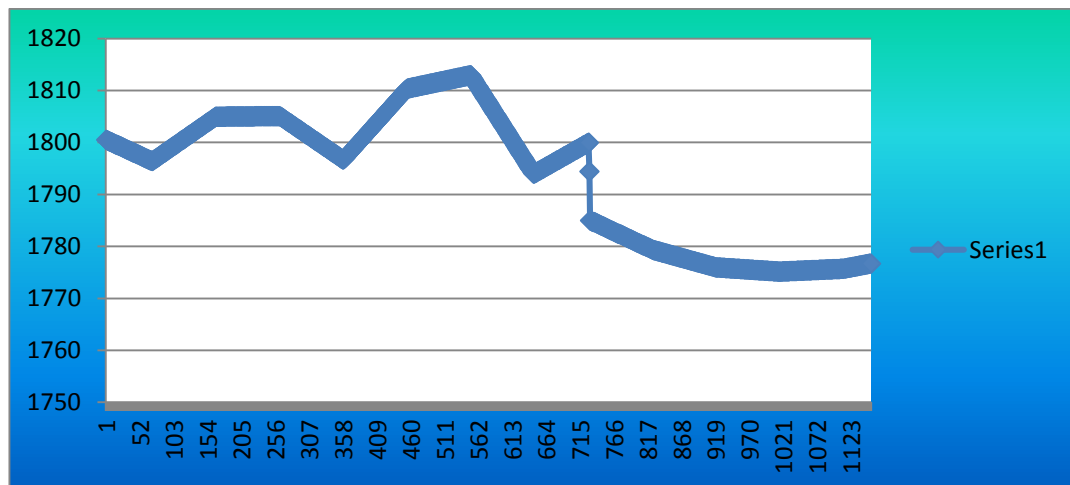


En la gráfica se puede observar que cuando se inician los ajustes en el reciclo hacia Etileno II, hay una disminución del flujo de carga y esto es debido a los ajustes

necesarios para mantener los sistemas de presión media en sus valores adecuados, es decir el separador de alta presión SE2251, los ER2253/57/58 y los C2252/53.

En el balance de masa global en promedio la carga presenta una disminución del 5% aproximadamente, lo que equivale a 8200 lb/h, y en efecto el reciclo hacia la planta de Etileno II se disminuye en un 20% es decir aproximadamente 750 lb/h. Ahora hay un desbalance aproximado de 70 lb/h, el cual puede ser normal dentro de este proceso.

Gráfica 7. Variación de Presión del Reactor 2251 vs modificación del reciclo hacia Etileno.



En la gráfica se observa que la presión del reactor inicia un ascenso en la medida que se realiza la disminución en el reciclo de la planta de Polietileno II, este comportamiento es debido a que por la mayor presencia de etano en la carga hacia el reactor el índice de fluidez tiende a aumentar y en cualquier momento si no se toman los ajustes necesarios se puede salir de especificaciones y tener degradación de producto; Por esa razón se realizan ajustes a la presión del reactor.

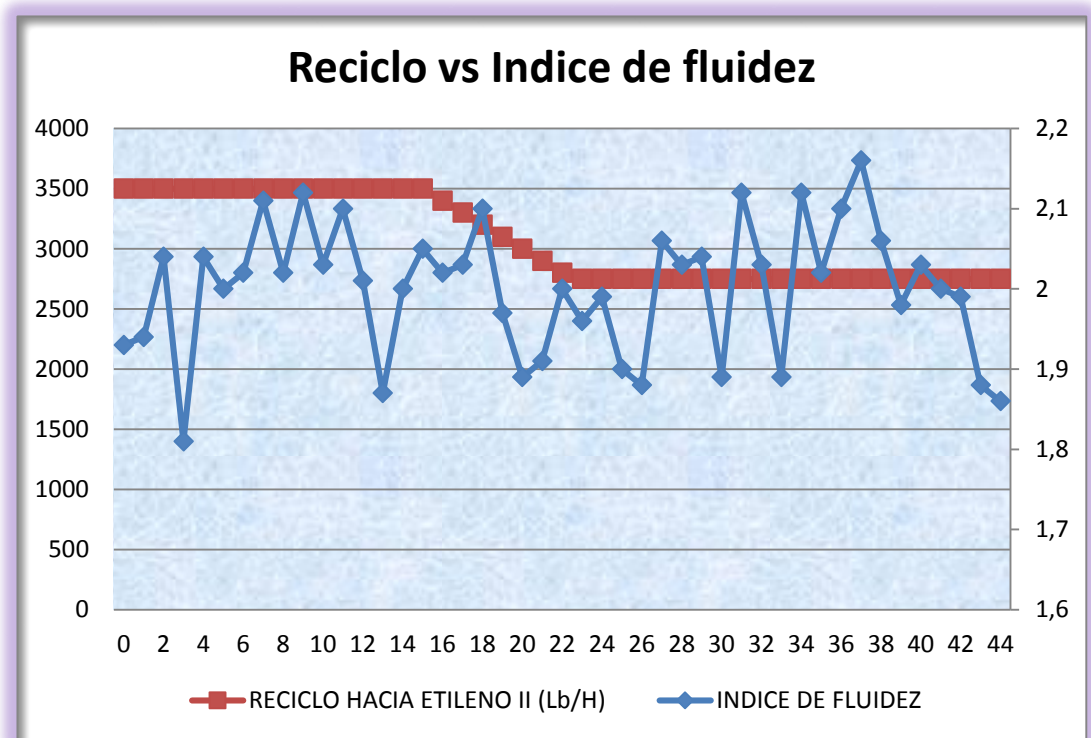
También hay que tener en cuenta que con los cambios de temperatura de la carga, variables como la presión del reactor se ven de igual manera expuestas a modificaciones.

Comportamiento del índice de fluidez MI durante la ejecución dela corrida.

Datos de MI Vs Tiempo.

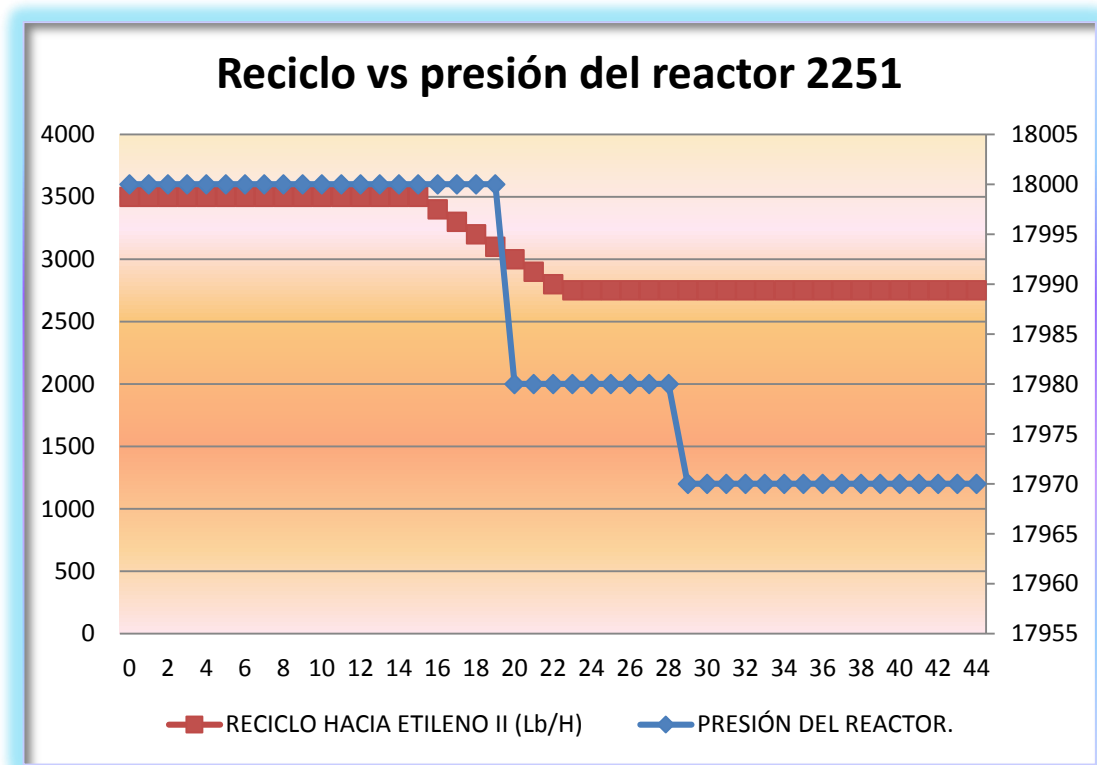
1.93; 1.94; 2.04; 1.81; 2.04; 2.0; 2.02; 2.15; 2.02; 2.12; 2.03; 2.1; 2.01; 1.87; 2.02; 2.05; 2.02; 2.03; 2.1; 1.97; 1.89; 1.91; 2.02; 1.96; 1.99; 1.90; 1.88; 2.06; 2.03; 2.04; 2.11; 2.03; 1.89; 2.12; 2.02; 2.1; 2.16; 2.06; 1.98; 2.03; 2; 1.99; 1.88; 1.86.

Gráfica 8. Variación del reciclo Vs Índice de fluidez.



En la gráfica 8 se observa el comportamiento del índice de fluidez y se compara con la variable del flujo de reciclo, como se observa en la gráfica al momento de efectuar la acción de disminución de reciclo el comportamiento del MI (Índice de fluidez) en un principio se aumenta, esta respuesta es normal debido a que el etileno gas que está cargando hacia el R2251 en esos momentos aumenta el contenido de etano lo cual genera una aceleración en la reacción y por consiguiente la formación de cadenas con menor peso molecular y mayor número de ramificaciones, lo que a su vez se traduce en una resina más blanda y con mayor índice de fluidez; sin embargo después al hacer los ajustes de presión en el R2251, se evidencia que el MI vuelve normalizar.

Gráfica 9. Variación del reciclo vs la presión del reactor.



En la gráfica 9 se observa el comportamiento de la presión del reactor, y en circunstancias normales no debería ser así, debería aumentar, porque de esta

manera ocasiona mejor empaquetamiento de las cadenas poliméricas y de esta manera se puede controlar el parámetro de calidad MI; La explicación a este cuestionamiento está en la variación que se le realizó a la variable de Control de la temperatura de fondo del R2251, TIC22507, el cual se fue disminuyendo de manera paralela con el reciclo de Etileno, el valor normal está en el orden de los 495 °F, y se disminuyó en 3 °F, es decir quedó en 492°F.

La acción de disminución de la temperatura de control de fondo genera que las ramificaciones del polímero en formación se generen de una manera más lineal es decir que pueden ser más cortas y permitir un mejor ordenamiento, lo que a su vez da como resultado un polímero más denso y a su vez esto contrarresta la incidencia de los contaminantes en la propiedad del índice de fluidez en la resina. Por esta razón la presión en el reactor no aumentó para el control del MI.

5. ECONOMÍA DEL PROCESO.

En la siguiente tabla se expresan los valores de las materias primas, los servicios industriales, mano de obra e insumos que se requieren para el proceso de polimerización, es necesario tener en cuenta que una de las ventajas económicas del proceso es que la materia prima de alimentación a la planta es proporcionada por la propia refinería, lo cual implica una disminución en el costo de aproximadamente el 50%, además insumos químicos tales como el ciclohexano, el cual es proporcionado por la planta de aromáticos.

Otro aspecto importante es el aprovechamiento de las corrientes para generar valor, en este trabajo se aprovecha la corriente de gas residual para convertir el etileno en polietileno y no permitir que el etileno se convierta en gas de refinería y de esta manera se degrade su valor.

	Material	Cantidad	Costo por unidad	Costo total /día (miles de pesos)
MATERIA PRIMA	Etileno	155 Ton / día (0)	1.500.000 \$/Ton	232.5mill (1)
	TOTAL MATERIA PRIMA			232.5mill (2)
PRODUCCION	Polietileno	120 Ton / día	4.300.000 \$/Ton	516 mill (3)
	Etileno reciclo	35 Ton / día	1.500.000 \$/Ton	52.5mill (4)
	TOTAL PRODUCCIÓN			568.5 mill (5)
SERVICIOS INDUSTRIALES	Vapor de 25 psig	74.0 Ton / día	7000 \$ / Ton	518 (6)
	Vapor de 150 psig	32.7 Ton / día	10.000 \$ / Ton	320 (7)

	Material	Cantidad	Costo por unidad	Costo total /día (miles de pesos)
	Agua industrial	108 kg / día	7007 \$ / kg	757 (8)
	Agua potable	0.2 kg / día	6085 \$ / kg	1 (9)
	Aire industrial	484.8 KPCD	1000 \$ / kpc	484 (10)
	Energía eléctrica	3.7 MW-H	77000 \$7MW-H	6838 (11)
	TOTAL SERVICIOS INDUSTRIALES			\$ 8.918.000
QUÍMICOS E INICIADORES	TPA	100 kg / día	15000 \$ / kg	1.500 (13)
	TPV	200 kg / día	40000 \$ / kg	8.000 (14)
	Ciclohexano	6 Barril / día	100000 \$ / Barril	600 (15)
	Erucamida	71 kg / día	7830.7 \$ / kg	556 (16)
	Sílice	122.4 kg / día	1293.6 \$ / kg	158 (17)
	Lubrisol	1.1 kg / día	32100 \$ / kg	35 (18)
	Sontex	81.1 Gal / día	7319.2 \$ / Gal	594 (19)
		TOTAL QUÍMICOS E INICIADORES = Σ (13) – (19)		
MANO DE OBRA OPERATIVA				6493 (21)
SERVICIOS OPERACIONALES				3088 (22)
SERVICIOS GENERALES CONTRATADOS				381 (23)
OTROS COSTOS DIRECTOS				807 (24)
DEPRECIACION				4470 (25)
INGRESO BRUTO	= (5) – (2)			120970 (26)
VALOR AGREGADO	= (5) / (0)			1482 (27)
TASA DE VALOR AGREGADO	((5) / (2)) * 100			245 (28)
COSTOS CONTROLABLES	= (12) + (20) + (21) + (22) + (23) + (24)			29628 (29)

	Material	Cantidad	Costo por unidad	Costo total /día (miles de pesos)
MARGEN CONTROLABLE	= (26) – (29)			91342 (30)
INGRESOS NETOS UTILIDAD	O	= (30) – (25)		86872 (31)
MARGEN NETO	= (31) / (0)			630 (32)
COSTOS OPERACIONALES	= (25) + (29)			34098 (33)
TASA COMPARATIVA DE COSTOS (%)	= ((33) / (26))*100			28

Estado económico de la unidad. ^{22}

6. ANÁLISIS ECONÓMICO

Cálculo del factor J.

$J = (\text{valor del riesgo antes} - \text{valor el riesgo después}) / \text{valor de la inversión}.$

Valor del riesgo antes: según matriz RAM de evaluación establecida para Ecopetrol:

Personas: En el tema de seguridad de las personas, es mínimo debido a que la realización de la ingeniería no altera la seguridad de las personas, ni coloca en riesgo la parte ocupacional.

Economía: en la parte económica el impacto es fuerte debido a que el no aprovechamiento de la corriente de reciclado de etileno grado petroquímico afecta de manera directa las finanzas del departamento de petroquímica, debido a que el valor comercial del Etileno oscila en 1.5 millones la tonelada métrica, el gas combustible 1 millón de pesos la tonelada métrica y la tonelada métrica de Polietileno equivale 4.3 millones de pesos.

Ambiente: El impacto en el medio ambiente está relacionado con el desbalance en el poder calorífico que genera la inclusión de etileno a la corriente de GLP, esto genera aceleración en de coquizado en los hornos a los que se dirige la corriente, vida media útil inferior de los hornos y más gases contaminantes a las chimeneas o teas.

Clientes: El impacto a los clientes es alto pus debido al incumplimiento en los pedidos se genera riesgo de importación del producto y por ende posible desplazamiento de nuestras productos del mercado.

$J = (\text{valor del riesgo antes} - \text{valor el riesgo después}) / \text{valor de la inversión}.$

Calculado para un año. Donde el evento se presenta aproximadamente durante 10 días netos de operación.

J: $(350.000.000\text{mill} - 20.000.000\text{mill}) / 33.000.000.$

J: 10.

Este es un valor excelente para un factor J.

Utilidad operacional en la aplicación de la propuesta en lo corrido del año 2016.

Para las fechas del 13, 14, 15 y 16 de enero, 25, 26 27 y 28 de febrero y 7, 8 y 9 de junio.

En estos días por fallas en la unidad de etileno II, hubo necesidad de alinear el total de la carga a polietileno II del TK 4102, y el reciclo alineado a la corriente de gas combustible.

Es decir la planta cargó en promedio 136 toneladas métricas de polietileno día, la aplicación de la ingeniería evito desviar 15 toneladas métricas día de reciclo, es decir que 16 toneladas de etileno grado petroquímico se convirtieron en Polietileno y no en gas combustible.

Ingresos netos Utilidad operacional: $(\text{Precio Polietileno} - \text{Precio del gas combustible}) * \text{TM producidas}.$

Utilidad operativa: $(\$4 \text{ millones/TM} - \$1 \text{ millón/TM}) = \$3\text{Millòn/TM} * (150 \text{ TM}).$

Ingreso bruto Operacional: $(3 \text{ millones} * 150 \text{ TM}):$ **450 millones de pesos.** ^{23}

7. CONCLUSIONES

- Se logró realizar el estudio técnico de la disminución del reciclo de la planta de Polietileno II, teniendo como premisas la conservación de las propiedades del polímero dentro de las condiciones de planta establecidas por Ecopetrol GRB.
- Se logró establecer un análisis económico para verificar los beneficios que se pueden lograr ajustando la planta de Polietileno II, a la operación con disminución del reciclo hacia etileno II.
- Se logró comprobar por medio de balances termodinámicos la viabilidad para la operación de la planta de Polietileno II con los respectivos ajustes para la operación con disminución el reciclo hacia la unidad de Etileno II.
- Se logró realizar la corrida de comprobación de la unidad, obteniendo beneficios económicos acorde a la promesa de valor estimada cuando se iniciaron los estudios de maestría.
- Se logró identificar diferentes relaciones entre las propiedades de las resinas de polietileno y algunas de las variables operativas.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Vizcaino Armando, La fabricación de polietileno por el proceso ICI, Editorial Simón Varves, 1^{ra} edición 1996.

- [2] Ortiz Octavio J, Manual I de descripción de procesos de la unidad de Polietileno II, edita Daw Chemical, GRB, 1^{ra} edición 1980.

- [3] Susan E.M. Selke, John D. Culter, Rubén J. Hernandez, "Plastics packaging: Properties, processing, applications, and regulations", Hanser, 2004, p. 29 ISBN 1-5690-372-7.

- [4] Katime Isaac A, Química Física Macromolecular, Editorial de la Universidad del país vasco, 1ra Edición, 1981 ISBN 847585-583-0.

- [5] Pgaur Sandi, Asian Journal of Pharmacy and Life Science ISSN 2231 – 4423 Vol.3 (2), April-June, 2013 Page 128,129.

- [6] Seynour, RB y Cheng, T *Advances in polyolefins*, Plenum, New york 1987. Smith, D.A.(ed) *Addition polymers: Formation and Characterization*, Plenum Press, New York 1968.

- [7] Allcock, H.R. y Lampe, F.W. *Contemporary polymer chemistry* editorial Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1981.

- [8] Carreño, Isidro J, *Manual de Reacción y separación de descripción de procesos de la unidad de Polietileno II*, Editorial Dow Chemical, GRB, 1^{ra} edición 1979.

- [9] Ortiz Octavio J, *Manual II de descripción de procesos de la unidad de Polietileno II*, Editorial Dow Chemical, GRB, 1^{ra} edición 1980.
- [10] Susan E. M. Selke, John D. Culter, Ruben J. Hernandez, "Plastics packaging: Properties, processing, applications, and regulations", sda edition, Hanser, 2004, new York.
- [11] David Alejandro Soto Gómez, Análisis del mezclado en un reactor de polimerización de etileno, Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía Medellín, Colombia 2013.
- [12] Lopez A, Pedraza. J. J. Industrial application of a simulation model for high pressure polymerization of ethylene. *Computers and Chemical Engineering*, 20, S1625–S1630 (1996).
- [13] Folie B., Radosz M. Phase equilibria in high-pressure polyethylene technology. *Ind Eng Chem Res.*, vol 34 (1995):1501-1516.
- [14] Ghiass M., Hutchinson R. Simulation of free radical high pressure copolymerization in a Multizone autoclave: Model development and application. *Polymer Reaction Engineering*, vol 11, n° 4 (2003): 989-1015.
- [15] Meyers R. *Handbook of petrochemicals production processes*. Mc Graw-Hill, New York (2004)
- [16] Pladis, Kiparissides. A comprehensive model for the calculation of molecular weight-long chain branching distribution in free radical polymerizations. *Chem Eng Sci*, Vol 53 (1998): 3315-3333.

- [17] Read N., Zhang S., Ray H. Simulations of a LDPE reactor using CFD. AIChE Journal, Vol 43, No 1 (1997):104-117
- [18] Wells G., Ray W. Mixing Effects on performance and stability of low-density polyethylene reactors. AIChE Journal, Vol 51, No 12 (2005):3205-3218
- [19] Zabisky, R, Chan P, Gloor, E Hamielec. A Kinetic model for olefin polymerization tubular reactors: a review and update. Polymer, vol 33, No 1 (1992): 2243-2262.
- [20] Smitch J.M, Van Ness, Introduction a la thermodynamic en Ingeniería química, McGraw-hill, ISBN 968-422-287-4 cuarta edición, México 1996.
- [21] G. V. Reklaitis, Daniel R. Schneider. Balances de materia y energía. ISBN: 968-25-1146-1. Nueva Editorial Interamericana, S.A. | **Edición:** Primera Edición. México 1986.
- [22] C. E. Ferguson - J. P. Gould. Teoría Microeconómica, Editorial: Fondo de cultura económica, Madrid, 1978.
- [23] Mansfield. Edwin, MicroEconomia Teoría y aplicaciones, editorial Norma, Argentina, 1995.

BIBLIOGRAFÍA

ALLCOCK, H.R. y LAMPE, F.W. *Contemporary polymer chemistry* editorial Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1981.

CARREÑO, Isidro J, *Manual de Reacción y separación de descripción de procesos de la unidad de Polietileno II*, Editorial Dow Chemical, GRB, 1^{ra} edición 1979.

FERGUSON C. E. - GOULD J. P. . Teoría Microeconómica, Editorial: Fondo de cultura económica, Madrid, 1978.

FOLIE B., RADOSZ M. Phase equilibria in high-pressure polyethylene technology. *Ind Eng Chem Res.*, vol 34 1995:1501-1516.

GHIASS M., HUTCHINSON R. Simulation of free radical high pressure copolymerization in a Multizone autoclave: Model development and application. *Polymer Reaction Engineering*, vol 11, nº 4 2003: 989-1015.

KATIME Isaac A, *Química Física Macromolecular*, Editorial de la Universidad del país vasco, 1ra Edición, 1981 ISBN 847585-583-0.

LOPEZ A, PEDRAZA. J. J. Industrial application of a simulation model for high pressure polymerization of ethylene. *Computers and Chemical Engineering*, 20, S1625–S1630 1996.

MANSFIELD. Edwin, *MicroEconomía Teoría y aplicaciones*, editorial Norma, Argentina, 1995.

MEYERS R. Handbook of petrochemicals production processes. Mc Graw-Hill, New York 2004

ORTIZ Octavio J, Manual I de descripción de procesos de la unidad de Polietileno II, edita Daw Chemical, GRB, 1^{ra} edición 1980.

ORTIZ Octavio J, *Manual II de descripción de procesos de la unidad de Polietileno II*, Editorial Dow Chemical, GRB, 1^{ra} edición 1980.

PGAUR Sandi, Asian Journal of Pharmacy and Life Science ISSN 2231 – 4423 Vol.3 (2), April-June, 2013 Page 128,129.

PLADIS, Kiparissides. A comprehensive model for the calculation of molecular weight-long chain branching distribution in free radical polymerizations. Chem Eng Sci, Vol 53 1998: 3315-3333.

READ N., ZHANG S., RAY H. Simulations of a LDPE reactor using CFD. AIChE Journal, Vol 43, No 1 1997:104-117

REKLAITIS G. V., SCHNEIDER Daniel R.. Balances de materia y energía. ISBN: 968-25-1146-1. Nueva Editorial Interamericana, S.A. | **Edición:** Primera Edición. México 1986.

SEYNOUR, RB y CHENG, T *Advances in polyolefins*, Plenum, New york 1987.
Smith, D.A.(ed) Addition polymers: Formation and Characterization, Plenum Press, New York 1968.

SMITCH J.M, Van Ness, Introduction a la thermodynamic en Ingeniería química, McGraw-hill, ISBN 968-422-287-4 cuarta edición, México 1996.

SOTO GÓMEZ, David Alejandro Análisis del mezclado en un reactor de polimerización de etileno, Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía Medellín, Colombia 2013.

SUSAN E. M. SELKE, John D. CULTER, Ruben J. HERNANDEZ, "Plastics packaging: Properties, processing, applications, and regulations", sda edition, Hanser, 2004, new York.

SUSAN E.M. SELKE, CULTER John D., HERNANDEZ Rubén J., "Plastics packaging: Properties, processing, applications, and regulations", Hanser, 2004, p. 29 ISBN 1-5690-372-7.

VIZCAINO Armando, La fabricación de polietileno por el proceso ICI, Editorial Simón Varves, 1^{ra} edición 1996.

WELLS G., RAY W. Mixing Effects on performance and stability of low-density polyethylene reactors. AIChE Journal, Vol 51, No 12 2005:3205-3218

ZABISKY, R, CHAN P, GLOOR, E HAMIELEC. A Kinetic model for olefin polymerization tubular reactors: a review and update. Polymer, vol 33, No 1 1992: 2243-2262.