

Determinación de las Condiciones Necesarias Durante los Procesos de Preservación y Purga que
Reducen la Degradación Termo-Oxidativa de la Resina de Polietileno de Baja Densidad
Producida en las Plantas de Ecopetrol S.A Barrancabermeja Santander

Edgar Padilla Cadena

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería Química

Director:

Luis Javier López

Ph.D. en Química, Bioquímica y Ciencia de Alimentos de SupAgro Montpellier Francia.

Universidad Industrial de Santander,
Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas
Escuela de Ingeniería Química
Maestría en Ingeniería Química

Bucaramanga

2019

Dedicatoria

A Dios por iluminar y aumentar mi conocimiento profundo de los procesos para el desarrollo de este proceso de investigación científica.

A Reina Isabel mi esposa por su apoyo incondicional en mis proyectos de crecimiento.

A mis hijas y tía por ser mi inspiración para el logro de mis objetivos

A mi madre y padre por la vida que me han regalado para que pueda salir adelante.

Agradecimientos

A la Coordinación Inspección de Calidad de la GRB, al centro de Investigación del laboratorio de Química de la UIS, al centro de Investigación de Polímeros GPUIS de la UIS, al grupo de mantenimiento y operaciones del Departamento de Petroquímica de la GRB por abrirme sus puertas y confiar en mi para el desarrollo de este proyecto

A mi codirector Fabián Eduardo Gómez por su transmisión de conocimiento y asesoría para el logro de mis objetivos.

A Freddy Mauricio Jurado por su apoyo en nuestros procesos de crecimiento personal y profesional.

A Oswaldo Silva Romero, Luis Eduardo Bastos, Jefferson Calderón Rodríguez, Cipriano Herrera Camacho por su pasión por la excelencia, espíritu de trabajo en equipo y asesoría en el desarrollo de las pruebas pilotos desarrolladas en los laboratorios de la GRB, UIS y planta de Polietileno.

Al Ing. Orlando Díaz Montoya, Ángela María Corrales, Dr. Luis Javier López (UIS) y Dr. Gustavo Emilio Ramírez (UIS) por su pasión y ejemplo de liderazgo visible para el desarrollo de nuestro conocimiento científico.

Contenido

	Pág.
1. Planteamiento del problema.....	18
2. Objetivos	22
2.1 Objetivo general.....	22
2.2 Objetivos específicos	22
3. Marco teórico	23
3.1 Descripción general del polietileno	23
3.1.1 Tipos de polietileno.....	23
3.2 Estructura química	24
3.3 Síntesis de polietileno (PE).....	25
3.3.1 Iniciación.....	25
3.3.2 Propagación.....	26
3.3.3 Terminación.	27
3.4 Proceso de producción de polietileno de baja densidad (LDPE) en la refinería de Barrancabermeja	28
3.4.1 Descripción general del proceso de la unidad de POLIETILENO II.	29
3.5. Degradación de polietileno	33
3.5.1 Degradación térmica.	33
3.5.2 Degradación Oxidativa.	34

3.6 Técnicas analíticas para el análisis de polímeros.....	36
3.6.1. Técnica de espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	37
3.6.2. Técnica de Termo-gravimetría (TGA).....	37
3.6.3. Técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	38
3.7 Purgas por ciclos de presión	39
4. Estado de arte	40
5. Metodología	45
5.1 Recolección de datos.....	46
5.2 Caracterización de la muestra e identificación del tipo de degradación	47
5.2.1 Espectrofotometría Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR-ATR).	47
5.2.2 Análisis Termo-gravimétrico (TGA).	47
5.2.2 Calorimetría Diferencial por Barrido (DSC).	48
5.3 Evaluación de las prácticas en los puntos críticos de control	49
5.4 Propuesta e implementación de mejoras a las prácticas operacionales	50
5.4.1 Modelado de los procesos de purga a los separadores de baja y alta presión.....	51
5.4.2 Diagrama de explosividad para las sustancias en el proceso de purgado.....	52
5.5 Evaluación de los procedimientos propuestos	53
6. Resultados	54
6.1 Caracterización de la muestra e identificación del tipo de degradación	54
6.1.1 Análisis FTIR ATR a muestras de polietileno de baja densidad (LDPE).....	54

6.1.2 Análisis termo-gravimétrico a muestras de polietileno de baja densidad (resina 640).....	58
6.1.3 Análisis DCS a muestras de polietileno de baja densidad (LDPE).	61
6.2 Evaluación de las prácticas en el manejo operacional con la planta fuera de servicio	66
6.3. Propuesta e implementación de una nueva práctica en el manejo operacional con la planta fuera de servicio	77
6.3.1 Aislamiento de los equipos para los procesos de purga.....	78
6.3.2 Etapa de enfriamiento previo a destapar o presionar los separadores con nitrógeno.	80
6.3.3 Mantener los equipos con etileno.	81
6.3.4 Mejoramiento al proceso de purga de equipos (purga en frío).	81
6.4 Resultados obtenidos en la aplicación de las mejoras propuestas en la parada de la unidad polietileno en el año 2016.	83
6.5 Métodos de purga, criterios de elección y modelado.....	87
6.5.1 Modelado de purgas a los separadores de alta presión.	88
6.5.2 Modelado de purgas a los separadores de baja presión.	93
6.6 Evaluación de los procedimientos propuestos	94
7. Conclusiones	97
8. Recomendaciones	98
Referencias Bibliográficas	100
Apéndices.....	107

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Polietileno degradado de la Unidad de Polietileno II (refinería de Barrancabermeja).	19
Figura 2. Afectación en la unidad de Polietileno II por la degradación del LDPE: a) Pérdidas económicas y b) Pérdidas del factor de calidad.	20
Figura 3. Sistemas de reacción y separación de producto en las unidades de Polietileno I/II.	21
Figura 4. Estructura general del polímero plástico polietileno (PE).	24
Figura 5. Estructura ramificada del polietileno de baja densidad (LDPE).	25
Figura 6. Proceso de iniciación de la reacción de polimerización.	26
Figura 7. Reacción de propagación en la síntesis de polietileno.	27
Figura 8. Terminación de proceso de polimerización por medio de la reacción de acoplamiento.	27
Figura 9. Terminación de proceso de polimerización por medio de la reacción de desproporcionalización.	28
Figura 10. Diagrama PFD de la unidad de polietileno II perteneciente a la refinería de Barrancabermeja.	30
Figura 11. Etapas en la degradación oxidativa del polietileno.	34
Figura 13. Metodología empleada en la realización del trabajo.	45
Figura 14. Metodología empleada para identificación de malas prácticas operacionales	50
Figura 15. Metodología empleada para la propuesta de mejoras a las prácticas operacionales.	51

Figura 16.	Espectro infrarrojo general de las muestras LDPE (WHITE, YELLOW y BROWN) 3990 - 400 cm^{-1}	55
Figura 17.	Espectro infrarrojo de las muestras LDPE (WHITE, YELLOW y BROWN) 1800 - 1300 cm^{-1}	56
Figura 18.	Espectro infrarrojo de las muestras LDPE (WHITE, YELLOW y BROWN) 1250 - 1900 cm^{-1}	57
Figura 20.	Energía de activación para proceso de degradación de LDPE (Resina 640) para distintos ambientes.	59
Figura 21.	Temperatura de operación de los equipos donde ocurre degradación en la Unidad Polietileno II durante el 2015.	60
Figura 22.	Termograma de la muestra Resina 640 PRIME en ambiente atmosférico (aire) e inerte (nitrógeno).	62
Figura 23.	Termograma del análisis DSC realizado a una muestra de LDPE (Resina 640) para distintas temperaturas de ensayo en ambiente atmosférico (aire).	62
Figura 24.	Termograma del análisis DSC realizado a una muestra de LDPE (Resina 640) para distintas temperaturas de ensayo en un ambiente de oxígeno puro.	63
Figura 25.	Tiempo de inducción de oxidación (OIT) para distintas temperaturas y ambientes de ensayo.	64
Figura 26.	Linealización de la relación OIT y temperatura: a) Cálculo de energía de activación y b) proyección de la estabilidad térmica.	65
Figura 27.	Afectación de factor de calidad Fecha 01-01-2014 a 03-03-2014.....	67
Figura 28.	Presión de operación del separador de alta SE-2251 durante la parada de planta del 2013.	69

Figura 29.	Registro de condiciones de operación de la Unidad de Polietileno II: a) Flujo de vapor en límites y b) Presión de separador SE 2251 durante su purgado el 31 de diciembre 2013.	71
Figura 30.	Temperatura de operación del separador de alta SR 2251.	72
Figura 31.	Afectación de factor de calidad Fecha 30-09-2015 Septiembre – Noviembre 02-11-2015.	73
Figura 32.	Concentración de oxígeno en el cabezal de nitrógeno de refinería.	75
Figura 33.	Línea de tiempo de eventos que ocurrieron en el 2013 que afectaron la calidad del polietileno.	76
Figura 36.	Instalar línea de gas a los separadores desde el límite de baterías.....	80
Figura 37.	Diagrama preservación polietileno.	82
Figura 38.	Procedimientos operacionales para la preservación y alistamiento de los equipos de interés.....	83
Figura 39.	Afectación factor de calidad Fecha 02-4-2016. Hasta 12-4-2016.	84
Figura 40.	Esquema para llevar a cabo los ciclos de presión en las purgas.....	88
Figura 41.	Modelo de ciclos de presión al SE-2251: a) concentración de oxígeno y b) Gas de purga requerido en función del número de ciclos y relación PL/PH.....	89
Figura 42.	Procedimiento de purgado propuesto ($PL/PH = 0.2$): a) Ciclos de presión y b) Concentración de O_2	90
Figura 43.	Diagrama de explosividad para las sustancias involucradas en el sistema a las condiciones de operación en el proceso de purgado.....	91
Figura 44.	Modelo de ciclos de presión al SE-2252: a) concentración de oxígeno y b) Gas de purga requerido en función del número de ciclos y relación PL/PH.....	93

Figura 45.	Procedimiento de purgado propuesto ($PL/PH = 0.33$): a) Ciclos de presión y b) Concentración de O_2	94
Figura 46.	Históricos de producción de las unidades Polietileno I/II.	95
Figura 47.	Históricos de producción de las unidades Polietileno I/II.	95
Figura 48.	Pérdida de ingresos a consecuencia de producción con baja calidad.	96

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Especificaciones de calidad para los lotes de polietileno.	19
Tabla 2. Composición de Etileno grado petroquímico que se carga a las unidades de Polietileno I/II proveniente de Etileno II.....	29
Tabla 3. Rampas de calentamiento empleadas para el análisis TGA.....	48
Tabla 4. Principales ecuaciones utilizadas para el modelo de purgas por ciclos de presión....	51
Tabla 5. Principales ecuaciones empleadas para la construcción del diagrama de explosividad.	52
Tabla 6. Identificación de las muestras analizadas por FTIR-ATR.....	54
Tabla 7. Identificación de grupos funcionales del LDPE a partir de análisis FTIR.....	56
Tabla 8. Identificación de grupos funcionales característicos al degradarse el LDPE	57
Tabla 9. Variables que intervienen en la degradación de la resina.	66
Tabla 10. Cromatografía realizada al reciclo del gas empleado para la purga en la arrancada de la unidad de Polietileno II (24/11/2013).	68
Tabla 11. Cromatografía realizada al reciclo del gas empleado para la purga en la arrancada de la unidad de Polietileno II (30/12/2013).	70
Tabla 12. Cromatografía realizada al reciclo del gas empleado para la purga en la arrancada de la unidad de Polietileno II (29/10/2015).	74
Tabla 13. Cromatografía realizada al reciclo del gas empleado para la purga en la arrancada de la unidad de Polietileno II (11/04/2016).	86

Tabla 14.	Variables de entrada empleadas para la aplicación del modelo de ciclos de presión SE-2251.....	90
Tabla 15.	Indicadores de evaluación del procedimiento propuesto.	96

Lista de apéndices

Pág.

Apéndices A. Reconocimiento en la hoja de vida por parte de la vicepresidencia de Refinación y Procesos Industriales, porque el presente trabajo hizo parte de las iniciativas seleccionadas en los Premios Excelencia 2019.....	107
Apéndice B. Reconocimiento a la EXCELENCIA, por parte de la gerencia técnica de la refinería, por aumentar el factor de calidad del producto al 94% a través de las prácticas operacionales propuestas en el presente trabajo.	108
Apéndice C. Reconocimiento a los equipos de Excelencia GRB.	109

Resumen

Título: Determinación de las condiciones necesarias durante los procesos de preservación y purga que reducen la degradación termo-oxidativa de la resina de polietileno de baja densidad producida en las plantas de Ecopetrol S.A Barrancabermeja Santander*

Autores: Edgar Padilla Cadena**

Palabras claves: Análisis de laboratorio, identificación, degradación, operación, preservación.

Descripción

En el presente trabajo se identificaron los factores principales que conducen a la degradación del polietileno de baja de densidad producido en las plantas de polietileno I y II de la refinería de Barrancabermeja S.A. Como medida principal se hizo un estudio de laboratorio (Espectrometría Infrarrojo FTIR-ART, Termo-Gravimetría TGA y Calorimetría Diferencial por Barrido DSC), con el objeto de identificar en primera instancia que tipo de degradación (térmica, oxidativa y termo-oxidativa) es la causante del deterioro del polietileno; a partir de los resultados de estos análisis, se pudo determinar que lo polímeros presentaban una degradación de carácter termo-oxidativa.

Según el tipo de degradación identificado se hizo revisión a las practicas operacionales durante los procesos parada y preservación establecidos por la GRB (PPQ-PPQ-I-235) para las plantas de polietileno I y II. Se identificó que la presencia de oxígeno, elevadas temperaturas y polímero residual, como causantes del deterioro de la calidad del polietileno.

Se propusieron nuevas prácticas operacionales o en su defecto hacer especial foco en la rigurosidad en las que se ejecutaban las ya existentes, corrigiendo los errores y un mejor método de purga el cual considera ciclos de presión y parámetros de seguridad que no se tenían presentes. Las medidas propuestas se evaluaron teniendo como criterio el factor de calidad.

A partir de la evaluación realizada, se concluye que las medidas operacionales propuestas permitieron obtener polietileno producto con un mayor factor de calidad, que se traduce en un mayor margen económico para las unidades de polietileno I y II de la refinería de Barrancabermeja Ecopetrol S.A.

* Trabajo de grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Maestría en Ingeniería Química. Ph.D. Luis Javier López

Abstract

Title: Determination of the conditions necessary during the preservation and purga processes that reduce the thermo-oxidative degradation of the low-density polyethylene resin produced in the plants of Ecopetrol S.A Barrancabermeja Santander*

Authors: Edgar Padilla Cadena **

Keywords: Laboratory analysis, identification, degradation, operation, preservation.

Description

In the present work, the main factors that lead to the degradation of low density polyethylene produced in the polyethylene plants I and II of the Barrancabermeja SA refinery were identified. FTIR-ART Infrared Spectrometry, TGA Thermo-Gravimetry and Differential Calorimetry DSC scan), in order to identify it in the first instance which type of degradation (thermal, oxidative and thermo-oxidative) is the cause of the deterioration of the polyethylene; From the results of these analyzes, it was possible to determine that the polymers have a thermo-oxidative degradation.

Depending on the type of degradation, a review was made of the operational practices during the stop and conservation processes established by the GRB (PPQ-PPQ-I-235) for the polyethylene plants I and II. The presence of oxygen, high temperatures and residual polymer were identified as the cause of deterioration in the quality of polyethylene.

New operational practices were proposed or, failing that, a special focus on the rigor in which the same time was executed, correcting errors and a better purge method in which it considers pressure cycles and safety parameters that are not found present. The proposed measures are evaluated based on the quality factor.

Based on the evaluation carried out, it is concluded that the operational measures allow obtaining a product of greater importance than the best quality value, which translates into a greater economic margin for the polyethylene units I and II of the Barrancabermeja refinery. Ecopetrol SA.

* Degree work.

** Faculty of Engineering Physicochemical. Master of Chemical Engineering. Ph.D. Luis Javier López.

1. Planteamiento del problema

La complejidad y rentabilidad económica de una refinería depende enormemente de su capacidad de convertir la materia prima (crudo) en productos valiosos. Entre estos encontramos los productos de refinación nafta, diésel, Jet-A (gasolina para avión), ACPM y productos petroquímicos que utilizan derivados del petróleo o el gas natural como materias primas para la obtención de productos químicos de alta demanda y valor comercial. De estos últimos, en la refinería de Barrancabermeja destaca la producción de polietileno de baja densidad (LDPE), que convierte el etileno presente en el gas natural y el obtenido en las unidades de craqueo catalítico en un polímero termoplástico (polietileno). La producción de LDPE en las unidades de Polietileno I y II de la refinería cubre la mayor parte de la demanda de plástico del país destinada a la fabricación de juguetes, bolsas plásticas, empaques, botellas retornables, recubrimientos, aislantes, utensilios desechables como platos, vasos y cubiertos entre otros, confiriéndole a este producto petroquímico un alto valor agregado.

El LDPE producto de la refinería de Barrancabermeja, debe cumplir con parámetros de calidad como: densidad, índice de fusión y punto de fluidez (MI); pero también con parámetros asociados con percepciones sensoriales como el color. En efecto, el color se usa como herramienta para determinar si existe o no, degradación del LDPE durante el proceso de manufactura en las plantas de Polietileno I y II. Así por ejemplo, en la figura 1 puede apreciarse los puntos negros asociados con procesos de degradación del LDPE producido en la Unidad de Polietileno II.



Figura 1. Polietileno degradado de la Unidad de Polietileno II (refinería de Barrancabermeja).

Ahora bien, para evitar pérdidas económicas en la operación normal de las plantas de Polietileno I y II recomendable que su producción diaria tenga un factor de calidad cercano al 100% (producto Prime). En la tabla 1 se muestran los límites de especificación y métodos empleados para determinar la calidad del polietileno producido.

Tabla 1.

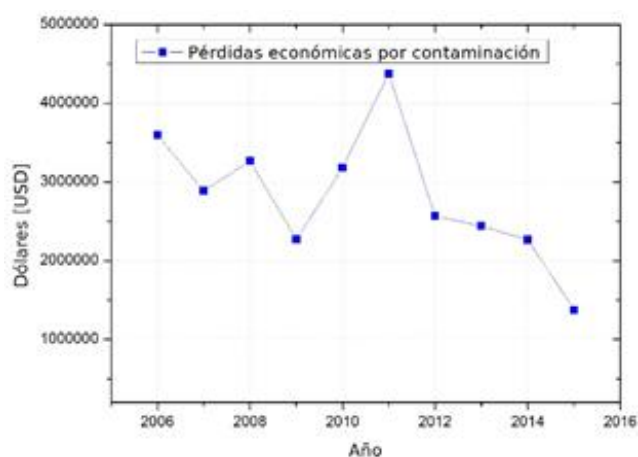
Especificaciones de calidad para los lotes de polietileno.

Propiedad	Método	Especificación	Unidad
Color	ASTM D 6290	> 55	WI (índice blancura)
Granulación	ASTM D 1921 a	> 93	g/100g
Densidad	ASTM D 792	0.9195-0.9235	g/cm ³
Índice de fluidez (MI)	ASTM D 1238 a	1.7 – 2.3	g/10min
Contaminación	Grande	< 1.3	1/25 kg
	Mediana	< 2.0	1/25 kg
	Pequeña	< 2.5	1/25kg

La contaminación se clasifica en grande, media o pequeña, dependiendo del tamaño que ocupa la deformación en el cuerpo del pellet, cuando una muestra horaria de la producción no cumple los parámetros de contaminación expuestos en la tabla 1, se clasifica como fuera de especificaciones (FE), disminuyendo proporcionalmente el factor de calidad y el valor comercial de la producción diaria.

Históricamente se ha presentado degradación del polímero (presencia de puntos negros en el pellet) en los 80 días posteriores a la puesta en servicio de las unidades Polietileno I/II y de manera ocasional durante la operación, provocando que la producción se considere fuera de especificaciones, impactando negativamente en el valor (entre el 10% y 15%) comercial del producto, llegando incluso a ser necesario parar la producción para la limpieza de equipos, disminuyendo considerable los ingresos de la unidades de polietileno (Figura 2).

a)



b)

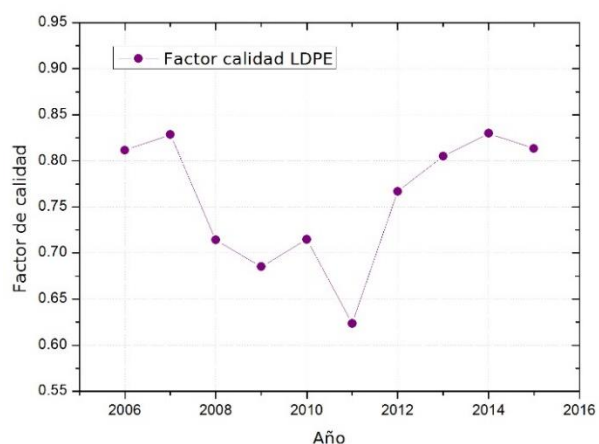


Figura 2. Afectación en la unidad de Polietileno II por la degradación del LDPE: a) Pérdidas económicas y b) Pérdidas del factor de calidad.

Purgas realizadas a los sistemas durante este período de tiempo, permitieron determinar que la degradación de polímero se presenta en el sistema de reacción y separación de las unidades (Figura 3), puesto son estos equipos donde se obtiene polietileno y siguiendo la línea de conexión e inyección son los más vulnerables y en los que influyen los factores de degradación, posiblemente por una mala manipulación de las variables de operación o por malos procedimientos a la hora de

preservar los equipos durante los períodos en los cuales se encuentran fuera de servicio por disponibilidad de carga o actividades de mantenimiento.

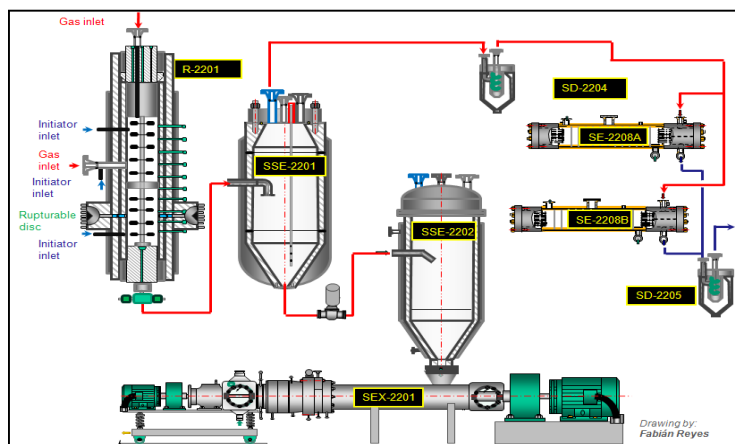


Figura 3. Sistemas de reacción y separación de producto en las unidades de Polietileno I/II.

Considerando los párrafos anteriores, la refinería de Barrancabermeja, se encuentra en la búsqueda de alternativas que permitan aumentar el factor de calidad del LDPE. En esa vía se han propuesto soluciones relacionadas con la implementación de costosos sistemas de sensores ópticos que se encarguen de separar los pellets degradados del producto final, limpieza de equipos; así como la aplicación de procedimientos de barridos que consisten en subir y bajar los niveles con polímero en los separadores de alta y baja presión. Sin embargo, la óptica de trabajo es completamente diferente, ya que el alcance será el de identificar la causa raíz de la degradación del polímero, los puntos críticos y falencias en la operación que permiten que ocurra la degradación. Identificada la causa, será posible proponer acciones correctivas y de mejora a las prácticas operacionales actuales que eviten la pérdida del factor de calidad de la producción, sin recurrir a elevadas inversiones de capital.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Desarrollar y aplicar mejoras a las prácticas operacionales de los procedimientos de preservación, alistamiento y purga de las unidades de Polietileno I y II de la refinería de Barrancabermeja, con el fin de disminuir la degradación térmica o termo-oxidativa del polietileno de baja densidad (LDPE).

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar una muestra de polietileno degradado y establecer el tipo de degradación.
- Identificar puntos críticos de control y factores en la operación habitual de las unidades que facilitan la degradación del polietileno.
- Proponer condiciones de operación y mejoras en las prácticas operativas, de preservación y alistamiento de la unidad, que permitan disminuir la degradación del polietileno.
- Evaluar en las unidades de polietileno la efectividad de los controles propuestos y el impacto económico.

3. Marco teórico

3.1 Descripción general del polietileno

El polietileno (PE) es un material termoplástico blanquecino, de color transparente a translúcido y es frecuentemente fabricado en finas láminas o pellets por la polimerización del etileno, a partir de él pueden obtenerse productos con propiedades físicas muy variadas (Calister, 1995).

Las propiedades de las resinas de polietileno se deben exclusivamente a tres propiedades moleculares básicas: densidad, peso molecular promedio y distribución del peso molecular, estas propiedades básicas a su vez dependen del tamaño, estructura y uniformidad de la molécula de polietileno. Por otra parte, algunas de las propiedades que hacen del polietileno una materia prima tan conveniente para miles de artículos manufacturados son, entre otras: poco peso, flexibilidad, tenacidad, alta resistencia química y sus excelentes propiedades de aislante eléctrico (Morrison RT, 1998).

3.1.1 Tipos de polietileno. En general hay dos tipos de polietileno:

- De baja densidad (LDPE).
- De alta densidad (HDPE).
- **Polietileno baja densidad (LDPE).** Pertenece a la familia de los polímeros olefínicos, es decir que se deriva de la polimerización de las olefinas. La estructura del LDPE es de cadenas muy

ramificadas. Esta característica hace que su densidad sea más baja en comparación con el polietileno de alta densidad. Se trata de un plástico con escasa dureza, pero tiene una elevada resistencia al impacto y a la elongación.

- **Polietileno alta densidad (HDPE).** Pertenece a la familia de los polímeros olefínicos, es decir que se deriva de la polimerización de las olefinas. Cuenta con una estructura lineal de pocas ramificaciones que le permite tener mayor densidad y peso molecular que el polietileno de baja densidad (Guerra, 2009).

3.2 Estructura química

Una molécula del polietileno no es nada más que una cadena larga de átomos de carbono, con dos átomos de hidrógeno unidos a cada átomo de carbono (Beltran, 2011).

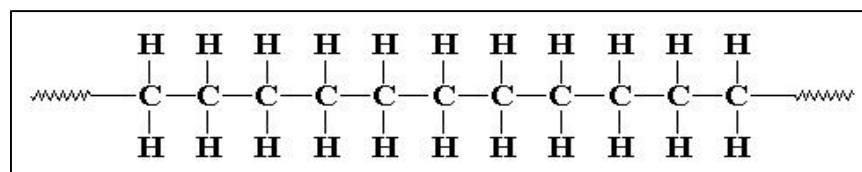


Figura 1. Estructura general del polímero plástico polietileno (PE).

Fuente: Manual de procesos de la unidad polietileno II.

En algunos casos, los carbonos en lugar de tener hidrógenos unidos a ellos, tienen asociadas largas cadenas de polietileno (Figura 5), a esto se le llama polietileno ramificado o de baja densidad (LDPE). Cuando no hay ramificación se llama polietileno lineal o de alta densidad (HDPE), el

cual es mucho más fuerte que el polietileno ramificado. Sin embargo, el polietileno ramificado es más fácil de sintetizar y por ende de menor costos.

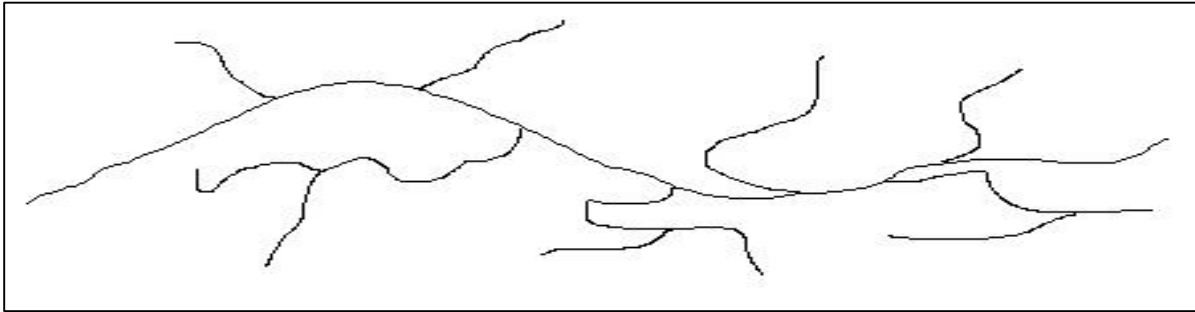


Figura 2. Estructura ramificada del polietileno de baja densidad (LDPE).

Fuente: Manual de procesos de la unidad polietileno II.

3.3 Síntesis de polietileno (PE)

El polietileno se obtiene por medio de la polimerización a través de los radicales libres del monómero etileno también llamado eteno. Cuando polimeriza, las moléculas de etileno se unen por medio de sus dobles enlaces, formando una larga cadena de varios miles de átomos de carbono conteniendo sólo enlaces simples entre sí. El mecanismo de reacción para la obtención del polietileno se caracteriza por tener tres etapas: iniciación, propagación y terminación (Rosales, 2006).

3.3.1 Iniciación. Todo el proceso de polimerización comienza con una molécula llamada iniciador, la cual comúnmente es un peróxido, en el caso de la refinería se emplea ter-butilperoxipivalato (TPV) y ter-butil-peróxi acetato (TPA). Lo que hace especiales a estas moléculas

es su alta reactividad química, la cual permite que por descomposición térmica se separe el par de electrones del enlace O-O al ingresar al reactor, generando los radicales libres necesarios para el inicio de la reacción de polimerización del etileno (Figura 6).

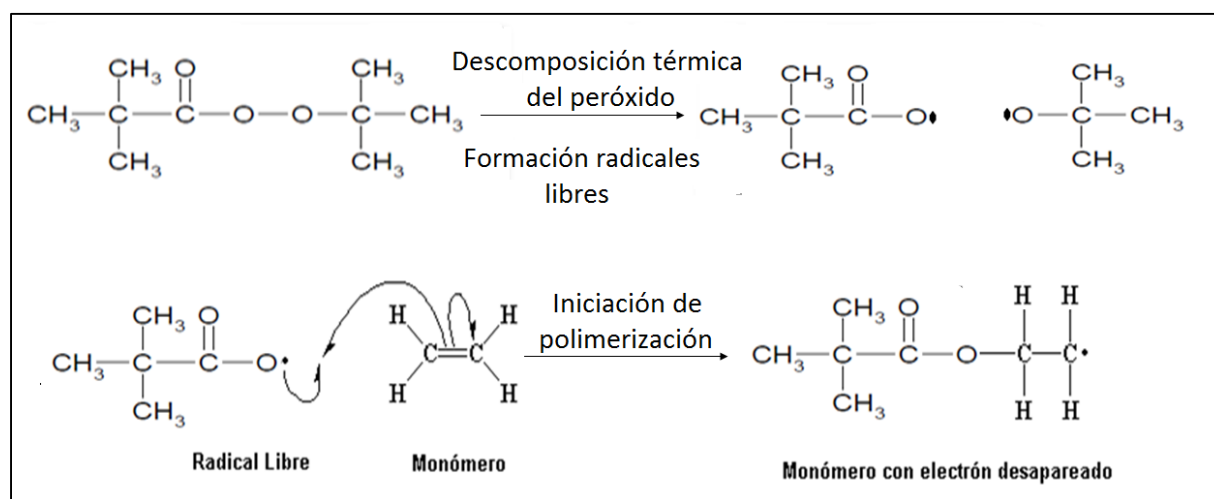


Figura 6. Proceso de iniciación de la reacción de polimerización.

Fuente: Modificado del Manual de procesos de la unidad polietileno II.

3.3.2 Propagación. La etapa de adición de moléculas monoméricas a las cadenas en crecimiento se denomina propagación. En este caso, la molécula de etileno con un electrón desapareado, reacciona con otra molécula de etileno propagándose la reacción de polimerización por adición (Figura 7).

El crecimiento rápido de polímeros ocurre cuando las moléculas de etileno se unen sucesivamente una a otra. Las altas presiones del proceso favorecen la reacción de propagación y por consiguiente a presiones más altas, se obtienen polímeros de mayor peso molecular.

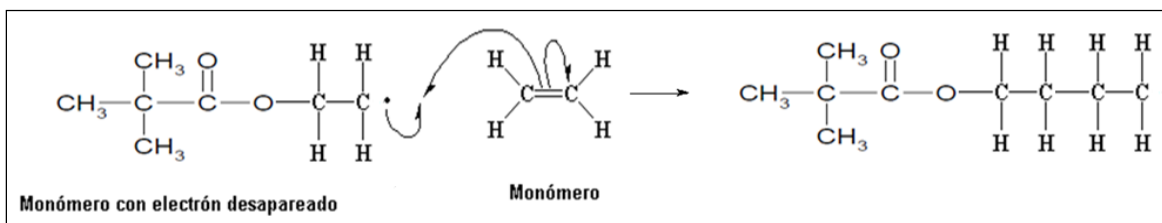


Figura 7. Reacción de propagación en la síntesis de polietileno.

Fuente: Modificado del Manual de procesos de la unidad polietileno II.

3.3.3 Terminación. El crecimiento de la cadena puede terminarse de varias maneras. Una de éstas, la más simple, consiste en que se encuentren dos cadenas en crecimiento. Los dos electrones desapareados se unirán formando un par y se establecerá un nuevo enlace químico que unirá las respectivas cadenas, a esto se llama acoplamiento (Figura 8).

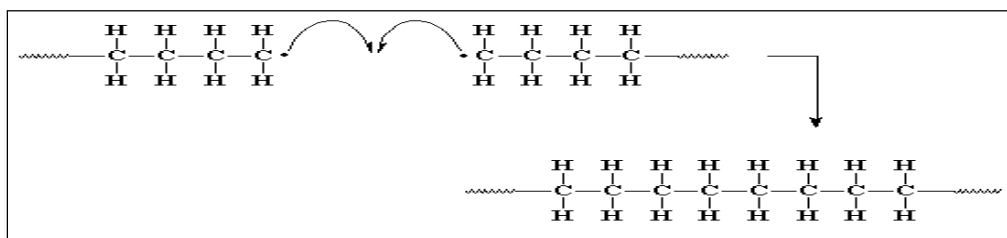


Figura 8. Terminación de proceso de polimerización por medio de la reacción de acoplamiento.

Fuente: Manual de procesos de la unidad polietileno I/II.

Otra opción de terminación es la de desproporcionalización, ésta se presenta cuando se encuentran las dos cadenas en crecimiento, el electrón desapareado de la primera cadena en lugar de acoplarse sencillamente con el de la otra, le arrebató un átomo de hidrógeno terminando su crecimiento y dejándola con dos electrones desapareados. Por otra parte, los dos carbonos radicales

de la cadena polimérica que perdió su átomo de hidrógeno se unen fácilmente creando un enlace químico entre ambos átomos de carbono (Figura 9).

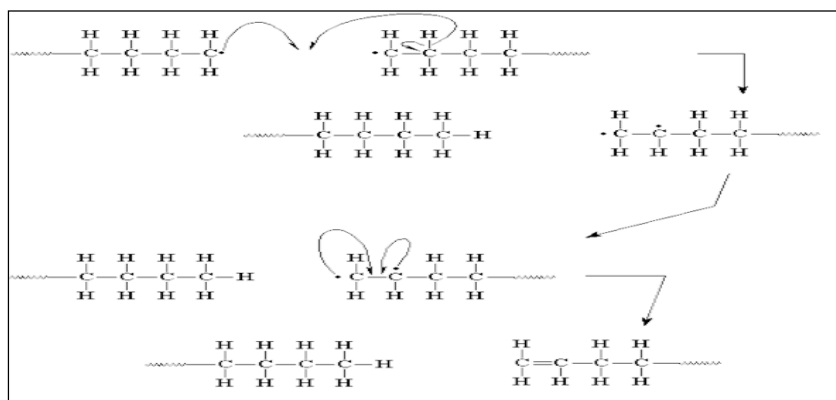


Figura 9. Terminación de proceso de polimerización por medio de la reacción de desproporcionalización.

Fuente: Manual de procesos de la unidad polietileno II.

3.4 Proceso de producción de polietileno de baja densidad (LDPE) en la refinería de Barrancabermeja

En la refinería de Barrancabermeja existen dos unidades para la fabricación de LDPE (Polietileno I y II), ambas son tecnología de la compañía DOW OP, por lo que sus configuraciones son similares, siendo su capacidad de producción, 21000 Ton/año y 41250 ton/año, su mayor diferencia apreciable. A estas unidades se le carga una corriente de etileno proveniente de la planta de Etileno II (U 4100) de la refinería con la siguiente composición promedio (Tabla 2).

Tabla 2.

Composición de Etileno grado petroquímico que se carga a las unidades de Polietileno I/II proveniente de Etileno II.

COMPONENTE	COMPOSICIÓN
Metano	200 ppm
Etileno	99.9% vol
Etano	500 ppm
Nitrógeno	-
Dióxido de Carbono	10 ppm
Monóxido de carbono	10 ppm
Acetileno	5 ppm
Propileno + otras oleofinas pesadas	50 ppm
Oxigenados orgánicos (Alcohol)	5 ppm
Oxígeno	5 ppm
Hidrógeno	5 ppm
Agua	20 ppm
Azufre total	1 ppm

Fuente: ECOPETROL S.A. Sistema de información de laboratorio industrial.

3.4.1 Descripción general del proceso de la unidad de POLIETILENO II. El proceso de producción de LDPE en la refinería de Barrancabermeja incluye las siguientes operaciones:

- Compresión de etileno (baja, media y alta presión).
- Reacción.
- Separación.
- Recirculación del etileno sin convertir.
- Purificación del gas de recirculación.
- Extrusión primaria.
- Transferencia de materiales, almacenamiento y empaque.

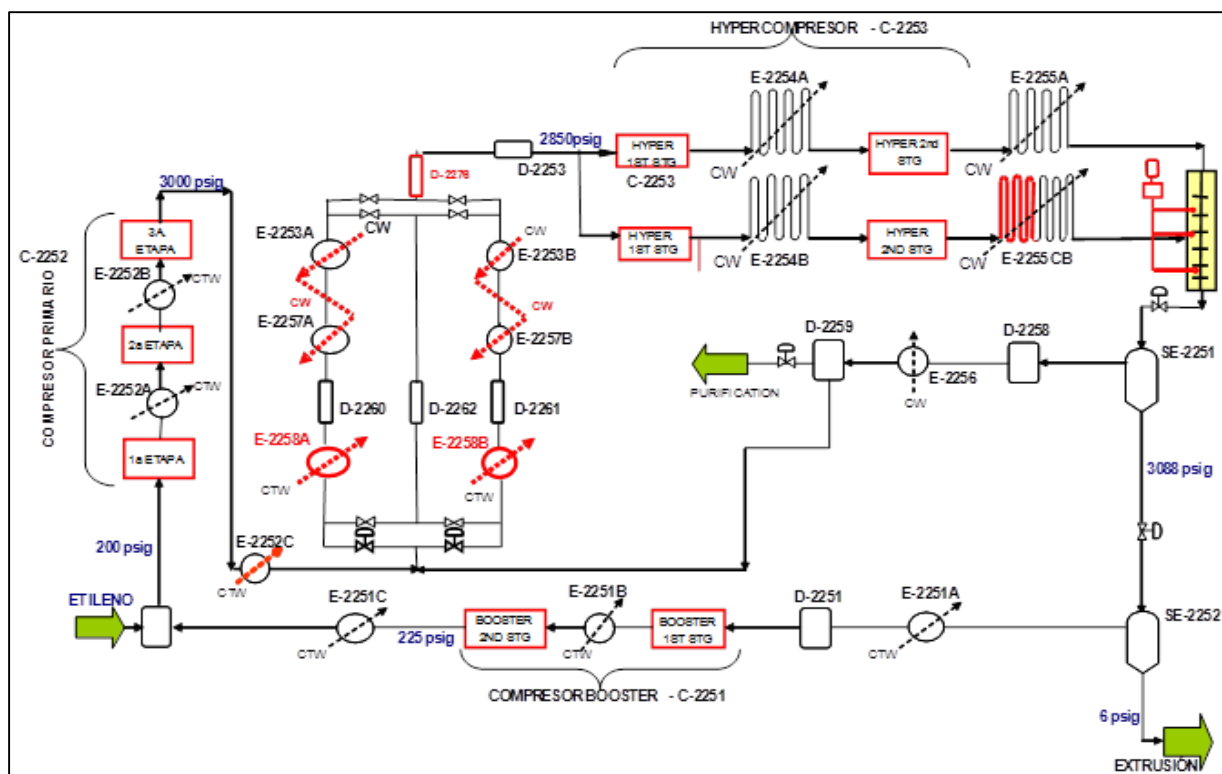


Figura 10. Diagrama PFD de la unidad de polietileno II perteneciente a la refinería de Barrancabermeja.

Manual de procesos de la unidad polietileno II. A continuación, se explicará brevemente el funcionamiento de la planta de polietileno II mostrada en el diagrama de flujo (Figura 10). La corriente de etileno suministrada desde la planta de Etileno II viene a una presión de 200 psig y temperatura ambiente, llega al tambor de carga D-2252, de donde es succionada por el compresor primario de tres etapas con enfriamiento intermedio (C-2252) que comprime y descarga la corriente a 3000 psig a un sistema de pre-enfriamiento compuesto por los intercambiadores E-2258/57/53, para posteriormente ser tomada por el compresor de alta presión de dos etapas con enfriamiento intermedio (C-2253), el cual se encarga de subir la presión de la corriente de 3000 a un valor entre 16500 y 19500 psig para ser descargada en el sistema de reacción donde la

polimerización tiene lugar a condiciones estrictamente controladas de temperatura (350 a 515 °F) y presión (16500 a 19500 psig), dependiendo del tipo de resina a producir.

El catalizador de la reacción (peróxidos orgánicos disueltos en ciclohexano) es inyectado al reactor en tres zonas diferentes (cima, medio y fondo) y en cantidades cuidadosamente controladas para iniciar la reacción de polimerización. Debido a que la conversión del etileno en el reactor es del 11 al 16% p/p, el efluente es una corriente de polímero fundido en forma de pasta y etileno sin convertir que se separan en una unidad flash, disminuyendo la presión en dos etapas: la primera se efectúa en el separador de alta presión SE-2251 que opera a una presión ligeramente mayor que la de succión del compresor de alta (3150 psig), de donde se obtiene etileno gaseoso por la cima, el cual se divide en una corriente de purga para evitar la acumulación de contaminantes en el sistema (Tabla 2) y en una corriente de recirculación que llega a la succión del C-2253 para ingresar de nuevo al reactor. La segunda etapa ocurre en el separador de baja presión SE-2252 (6 psig), donde se retira el etileno que pudo ser arrastrado por el polietileno en la etapa anterior y se recircula al tambor de carga. Finalmente, al polietileno fundido del separador de baja presión se le dosifican aditivos para darle propiedades adicionales al producto y pasa al extrusor primario en donde se granula y solidifica los gránulos (pellets) enfriándolos con agua, para finalmente transportar los pellets al secador centrífugo.

Después de secados, clasificados y pesados, los pellets se transfieren por medio de aire a las tolvas de chequeo horario. De estas tolvas los pellets pasan al sistema de transferencia de materiales, el cual consiste en una serie de sopladores de aire de transferencia y de tolvas de retención, tolvas de almacenamiento despacho a granel y tolvas de suministro a la empacadora.

Dependiendo de los aditivos empleados durante la extrusión y de ajustes operacionales de presión y temperatura, se pueden obtener diferentes productos comerciales.

- **Resina Polifén 640:** Es una resina para extrusión de película y para procesos de inyección-soplado. Se utiliza para fabricación de bolsas de mediana resistencia, envases para medicinas líquidas y películas para uso en agricultura y construcción. Tiene una excelente resistencia a la ruptura.

- **Resina Polifén 641:** Es la referencia de mayor producción, alrededor del 95% de la producción total. Esta resina sirve para extrusión de películas de uso múltiple, está diseñada para ser utilizada en donde se requieran buenas propiedades mecánicas y ópticas. Se emplea para bolsas de supermercados, forros de cuadernos, bolsas semi industriales y empaques de alimentos en procesos de sellado automático.

- **Resina Polifén 656:** La producción depende de la solicitud del cliente. Es una resina de alta claridad para extrusión de películas y está diseñada para usos donde se necesita alta transparencia, alto brillo o película delgada. Posee excelente estiramiento, buena sellabilidad y propiedades ópticas por lo que se emplea para fabricar fundas o bolsas para confecciones, empaques de alimentos y en general para artículos que requieren excelente presentación.

- **Resina Polifén 683:** La producción depende de la solicitud del cliente. Es una resina apropiada para fabricar película de alta resistencia para manufactura de empaques para sólidos y

líquidos, para la manufactura de sacos para uso pesado, empaque de alimentos congelados, películas termoencogibles y cubiertas para invernadero.

- **Resina Polifén 683-A:** La producción depende de una solicitud especial del cliente. Es una resina apropiada para fabricar película de alta resistencia para la manufactura de piezas mecánicas de juguetes (piñones).

3.5. Degradación de polietileno

Existen varios factores que tienen relación directa con la degradación de las resinas de polietileno, entre los principales se tienen: oxígeno, energía de activación, temperatura y tiempo en el que se desarrolla la reacción o velocidad de degradación. La degradación térmica de los polímeros ha estado en el centro de estudios de análisis térmicos durante muchos años. De interés especial son la cinética de degradación bajo atmósferas inertes y oxidativas (Aranzazu Ríos, et al., 2013).

3.5.1 Degradación térmica. Las macromoléculas orgánicas son estables solamente por debajo de ciertas temperaturas límites, entre 100 y 200 °C, y en casos especiales unos pocos centenares de grados por encima. Si la temperatura se eleva demasiado las moléculas se descomponen en fragmentos pequeños (radicales libre, iones libres, H₂, CO, etc.). Esto se debe a que las uniones son covalentes y tienen una resistencia limitada, que es vencida por el calor (Brancaa, Di Blasi, Galgonao, & Milellac, 2011).

La estabilidad térmica de un material plástico depende de dos mecanismos. El primero es un proceso reversible y representa el ablandamiento del material al aumentar la temperatura. La magnitud de este proceso solamente depende de la temperatura. Sin embargo, la determinación de cambios reversibles en las propiedades incluye un factor temporal debido a la relajación del plástico. El segundo mecanismo es la descomposición irreversible de la sustancia debido al calor, este proceso depende tanto de la temperatura como del tiempo y está afectado por otros factores como la atmósfera circundante (Dixit, 2016).

3.5.2 Degradación Oxidativa. La oxidación de las poliolefinas es bastante compleja, las etapas del proceso de oxidación siempre tienen el mismo patrón tales como; iniciación, propagación y terminación, cuando las concentraciones de ROOH y RO₂ alcanzan su punto crítico, según la siguiente figura (Albertsson & Karlsson, 1988).

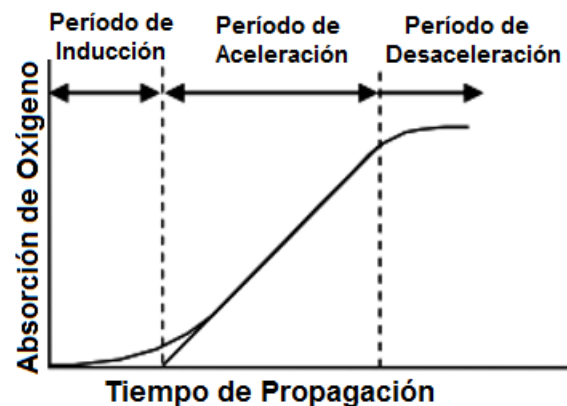


Figura 3. Etapas en la degradación oxidativa del polietileno.

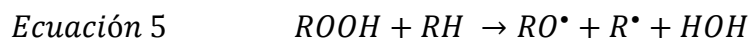
Fuente: Albertsson & Karlsson, 1988

Las reacciones de iniciación (Ecuación 1 y 2), son activadas por temperatura o radiación. También se pueden catalizar por iones de metales de transición, residuos de catalizador de los procesos de polimerización, o contaminantes. Así mismo, existe la posibilidad de iniciar la reacción a través de la desintegración térmica de iniciadores presentes, tales como los peróxidos (Gulmire, Janissek, Heise, & Akcelrud, 2003; Gugumus F. , 1989).

- Iniciación



- Propagación



- Terminación



La desintegración térmica de ROOH (Ecuación 4) requiere una energía de activación relativamente alta y la reacción procede sin presencia de catalizadores a temperaturas que oscilan entre 100 y 120 °C, en consecuencia es posible que durante los procesos de composición y extrusión ocurra este tipo de reacción (Gugumus, 1989). Así mismo, la desintegración térmica de

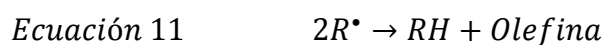
ROOH también puede tener lugar cuando se utilizan temperaturas elevadas en las pruebas de envejecimiento acelerado.



En ausencia de oxígeno ($[R^{\bullet}] \gg [ROO^{\bullet}]$) las terminaciones tienen lugar mediante reacciones combinadas con otros radicales que contienen menos oxígeno (Ecuaciones 7 a 11) (Zweifel, 1997; Zingg, 1998.).



Alternativamente las desproporciones son las siguientes:



3.6 Técnicas analíticas para el análisis de polímeros

Existen una gran variedad de técnicas para la caracterización de los polímeros, los ensayos destructivos (cambio en la estructura química) y ensayos no destructivos (no hay cambio en la

estructura química), todos con la finalidad de identificar y evaluar diferentes características en los polímeros.

3.6.1. Técnica de espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). La espectroscopia vibracional fue una de las primeras técnicas espectroscópicas que encontró un uso extendido, en particular la espectroscopia de absorción infrarroja (IR) que recibe su nombre de la región del espectro electromagnético implicada, sin embargo los avances más significativos en la técnica se produjeron con el desarrollo de instrumentos que incorporan el método de transformada de Fourier (FTIR), que ha mejorado la calidad de los espectros y minimizado el tiempo requerido para la obtención de datos. Es una técnica sencilla que obtiene espectros IR al pasar radiación a través de una muestra y determinar que fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula (Camacho & Karlsson, 2001).

3.6.2. Técnica de Termo-gravimetría (TGA). La definición generalmente aceptada de análisis térmico, abarca al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un sistema (sustancia o material) en función de la temperatura, mientras que se somete a un programa de temperatura controlado. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos que difieren en las características medidas y en los programas de temperatura. Estos métodos encuentran una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en investigación de productos farmacéuticos, arcillas y minerales, metales y aleaciones, polímeros y plásticos. En la termogravimetría diferencial, se registran las variaciones de masa con respecto a la temperatura o respecto al tiempo,

dependiendo si el experimento es dinámico o isotérmico respectivamente (Skoog, Holler, & Crouch, 2001).

3.6.3. Técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). El término calorimetría diferencial de barrido (DSC) se confundía inicialmente con el análisis diferencial térmico (DTA), técnica pionera en el análisis térmico (Lund, 1983). El propósito de los instrumentos térmicos diferenciales es registrar la diferencia entre el cambio de entalpía que ocurre en una muestra y un material inerte de referencia cuando ambos se calientan. Los instrumentos térmicos diferenciales se clasifican en: DTA clásico, “Boersma” DTA y DSC. En los dos primeros la muestra y la referencia se calientan utilizando una sola fuente de calor y la temperatura se mide por termocuplas que se localizan dentro del recipiente (DTA clásico) o acopladas a la superficie exterior del recipiente (Boersma). Estos instrumentos miden la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia; los datos se presentan en un gráfico de diferencia de temperatura en función del tiempo de calentamiento (Lund, 1983). En el DSC, la muestra y la referencia se calientan independientemente, por lo que se puede medir directamente la diferencia en flujo de calor para mantener una temperatura igual en ambas. Así, los datos se obtienen en forma de entradas diferenciales de calor (dH/dt) en función de la temperatura. Con estos datos se pueden obtener temperaturas y entalpías de transición o de reacción, los equipos de DSC poseen dos celdas con un sensor que permite la medición de temperatura, además de ello poseen una resistencia de calentamiento independiente para cada una, estas mantienen cada una de las muestras a la temperatura programada (T_p). El sistema trabaja de modo que la energía que suministra cada resistencia, es función de la diferencia entre las temperaturas de cada celda y la temperatura programada (Ecuaciones 12 y 13):

$$\text{Ecuación 12} \quad E_m = W_m * (T_m - T_p)$$

$$\text{Ecuación 13} \quad E_R = W_R * (T_R - T_p)$$

Donde E_m y E_R son las energías eléctricas suministradas por las resistencias, y W_m y W_R son constantes del sistema, que dependen de las características de cada material, como la masa y su capacidad calorífica. La diferencia de energía, $\Delta E = E_m - E_R$, requerida para mantener las dos celdas a la temperatura programada, es la cantidad que se representa en función de la temperatura (T_p o T_m) o en función del tiempo a temperatura constante. A estas dos representaciones se las denomina termogramas (Callister, 2000).

3.7 Purgas por ciclos de presión

Este procedimiento se puede realizar en equipos de proceso que están diseñados para soportar altas presiones. Este procedimiento implica presurizar el equipo, con gas inerte o gas de trabajo, hasta una presión (P_H) seguido de una despresurización a una presión (P_L). El procedimiento se repite hasta lograr la concentración de gas objetivo (Crowl & Louvar). La figura 12 presenta el procedimiento de purga por ciclos de presión.

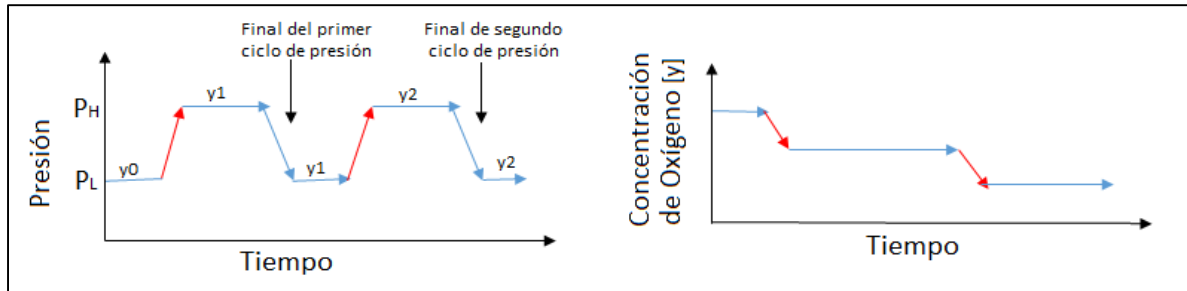


Figura 12. Perfil de presión y concentración de oxígeno para purga por ciclos de presión.

Fuente: El autor.

4. Estado de arte

El polietileno es uno de los polímeros más estables e inertes debido a su estructura sustancialmente parafínica. Sin embargo, bajo algunas condiciones presenta reacciones oxidativas que limitan sus usos, por lo que es necesario adoptar ciertas precauciones durante su producción industrial, almacenamiento, procesamiento y uso final (Chiellini, Corti, & Swift, 2003). En ausencia completa de oxígeno, el polietileno es estable hasta 560 °F. No obstante, algunas investigaciones, han observado que en presencia de oxígeno existen cambios en propiedades como la densidad o peso molecular a partir de los 122 °F, indicando la oxidación y degradación de las moléculas del polímero, llegando a encontrar, incluso degradación a temperatura ambiente cuando el polímero se encuentra en presencia de luz UV, residuos de catalizador o es sometido a tensión de cizallamiento (Gewert, Plassmann, & MacLeod, 2015).

La degradación suele iniciar con la formación de grupos alquilos, siguiéndole una variedad de reacciones que conducen a la ruptura de la cadena y la formación de productos de degradación tales como: vinilos, alcoholes, aldehídos, cetonas, y ácidos carboxílicos. Sin embargo, esta degradación está dominada mayoritariamente por la formación de grupos carbonilo y especies de vinilo (Krehula, Katancic, Sirocic, & Hrnjak-Murguc, 2014), que dependiendo del ambiente de degradación se transforman en carboxilatos (Weiland, Daro, & David, 1995). Por otra parte, autores han concluido, que en presencia de niveles muy bajos de oxígeno, los radicales alquilos formados en la etapa inicial de degradación, pueden reaccionar entre sí, cambiando la estructura química del polímero, con formación de grupos insaturados como el vinilo y transvinileno (Selonke, et al., 2012). El polietileno de baja densidad (LDPE), se caracteriza por tener una estructura ramificada y permeable, razón por la cual autores aseguran que es más susceptible a la oxidación que su homólogo de alta densidad (HDPE) de estructura lineal, debido a que el oxígeno se difunde más fácilmente en la fase amorfa que en la fase cristalina al tener mayor solubilidad, apreciando un aumento notablemente a la oxidación a medida que disminuye la densidad del polímero (Albertsson & Karlsson, 1988).

La técnica de espectrofotometría de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), se ha convertido en la herramienta por excelencia para la realización de análisis cualitativos y cuantitativos en polímeros, con el fin de identificar componentes (grupos funcionales) y su respectiva concentración. Numerosos son los estudios acerca de la degradación de polietileno en diversos ambientes que emplea esta técnica (Ohtake, Kobayashi, Asabe, & Murakami, 1998), debido a su costo moderado y la rapidez con la que permite evaluar la acción degradativa de algún agente sobre los polímeros de manera cualitativa y cuantitativa, a través de una simple

superposición de los espectros (Brandon, Goldstein, & Ohman, 2016). Las investigaciones en torno a la degradación del polietileno de baja densidad donde se aplican esta técnica, generalmente hacen la cuantificación mediante la reducción o incremento de los índices de grupos funcionales característicos del polímero en el espectro infrarrojo (IR) (Sudhakar, Doble, Murthy, & Venkatesan, 2008). Generalmente, se calcula el incremento cuantitativo de la intensidad de los picos de grupos funcionales producto de la degradación, con respecto a un grupo de referencia que comúnmente es el CH_2 a un número de onda de 1462 cm^{-1} , siendo el índice de carbonilo el más empleado y en menor medida el de los grupos vinilos (terminaciones con doble enlace $\text{C}=\text{C}$) (Gardette, et al., 2013).

Otros investigadores, además de usar el índice de carbonilo, complementan sus relaciones incluyendo la relación entre el área total bajo la curva de la banda del carbonilo y carboxilato en relación con el pico de CH_2 en el espectro, asegurando que aunque son menos confiables que el índice de carbonilo, proporcionan una buena representación e información de los cambios en los espectros, entre los diferentes niveles de degradación, ilustrando la complejidad de la degradación plástica y confirmando que los patrones de degradación pueden variar significativamente según la causa o el ambiente donde se determinen (Da Costa, et al., 2018; Jakubowicz, Yarahmadi, & Petersen, 2006; Andrady, 2017).

A parte de las diferentes propiedades de absorción IR entre polímeros plásticos, también difieren en su estabilidad térmica. Por tal motivo, la ciencia de polímeros y las investigaciones recientes, además de análisis FTIR, emplean las características térmicas propias de cada material; el objetivo es el de verificar la pureza de síntesis, examinar la degradación térmica o las

transiciones entre fases, usando análisis tales como: termogravimetría (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) o sistemas acoplados (TGA-DSC) (Dümichen, et al., 2015).

Algunos polímeros plásticos presentan un perfil térmico específico, de tal manera que investigaciones han desarrollado algunas metodologías usando análisis térmicos (TGA-DSC), para la identificación de microplástico degradado (polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliuretano, poliamida, poliéster y tereftalato de polietileno) en diversas muestras ambientales terrestres y acuáticas (Majewsky, Bitter, Eicheb, & Horn, 2016).

En cuanto a la degradación de polímeros, los análisis DSC y TGA son dos de las técnicas más utilizadas, permitiendo estudiar la estabilidad termo-oxidativa del material y el tiempo de inducción oxidativa. Sin embargo, estos métodos miden propiedades totalmente diferentes durante el proceso de oxidación. Por lo tanto, en trabajos de investigación se suelen aplicar ambos métodos, con el fin de obtener mayor información de la cinética de reacciones de degradación, la estabilidad oxidativa y en ocasiones para evaluar la vida útil de los polímeros en para varias aplicaciones (Camacho & Karlsson, 2001).

Diversos autores han estudiado el comportamiento termoquímico del proceso de degradación del polietileno a través de las técnicas DSC y TGA, encontrando que en ambiente inerte es necesaria una energía de activación entre 150–260 kJ/mol para la descomposición del PE (Salem, 2010), valor bastante elevado si se compara con los 80–143 kJ/ mol necesarios en ambientes con presencia de oxígeno (Colin, Fayolle, Audouin, & Verdu, 2003). Por otra parte, otras investigadores reportaron que la reacción exotérmica de oxidación del PE libera alrededor de 131.2

kJ/mol, los cuales pueden ascender a 141.8 kJ/mol y 136.0 kJ/mol si la degradación implica la formación de radicales gaseosos de etilo y butilo, respectivamente (DeSain, Klippenstein, Miller, & Taatjes, 2003).

Con base en lo expuesto en esta sección y en la información histórica de las plantas de Polietileno I/II de la Refinería Barrancabermeja, en el presente trabajo se estudiarán las siguientes hipótesis como posibles causas de la degradación de las resinas.

- **Hipótesis 1:** La degradación de polietileno de baja densidad (LDPE) en los equipos del proceso es causada por la elevada temperatura, producto del vapor (150 psig - 350°F) que se hace circular a través de estos, como estrategia para evitar la solidificación del polietileno fundido residual en sus paredes en el período de tiempo donde la planta está fuera de servicio.
- **Hipótesis 2:** La degradación de la resina de polietileno es causada por el ingreso de oxígeno al sistema durante el mantenimiento de equipos.
- **Hipótesis 3:** La degradación de la resina de polímero es causada por una combinación de la temperatura y presencia de oxígeno en el sistema.

5. Metodología

En el siguiente esquema se expresa de manera general la metodología utilizada.

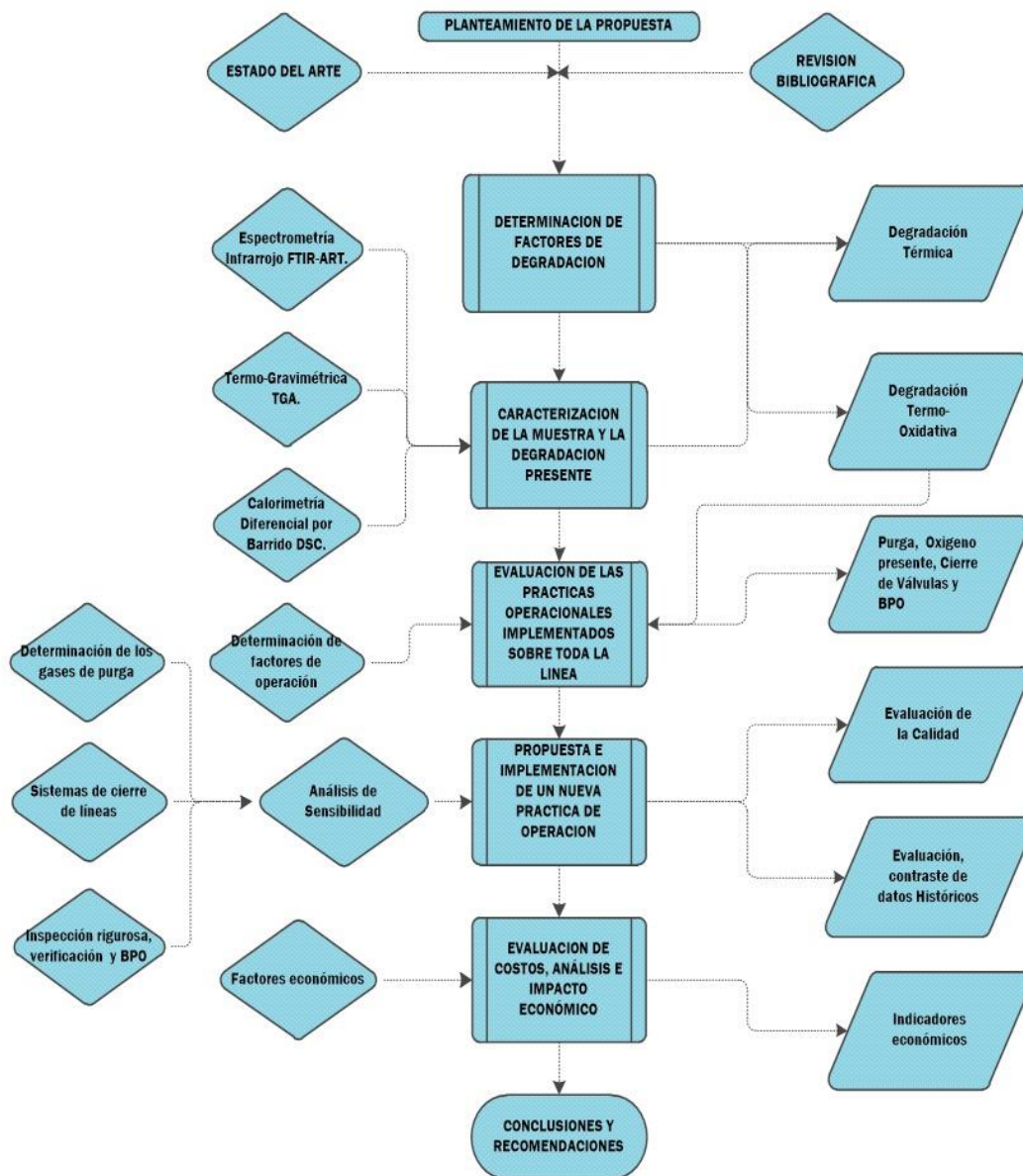


Figura 13. Metodología empleada en la realización del trabajo.

5.1 Recolección de datos

Se recolectó y estudió la información del proceso presente en las bases de datos de operación: *Process Information* (PI), *System Information Refinery* (RIS), Sistema de información de laboratorio industrial (CDLAB) y Centro de información técnica (CIT).

1. Se consultaron las bases de datos de operación *Process Information* (PI) y *System Information Refinery* (RIS); a partir de ellas se obtuvieron los valores típicos de las variables de operación (temperatura, presiones, flujo y factor de calidad); así mismo, se identificaron los períodos de parada de las plantas. Esta información fue recolectada para el período 2013–2016. Estos datos se tabularon y trataron en la herramienta estadística MinTab con el fin de filtrar datos atípicos asociados con perturbaciones en los sistemas o datos erróneos por falla de la instrumentación.

2. Del sistema de información de análisis de laboratorio CDLAB se tomaron las composiciones de los gases de purga empleados en los períodos de preservación y alistamiento de las unidades de polietileno.

3. Del centro de investigación técnica CIT se recopiló la información de las dimensiones de los separadores de baja y alta presión.

5.2 Caracterización de la muestra e identificación del tipo de degradación

Con el fin de establecer el tipo de degradación presente en las pantas de Polietileno I y II de la refinería de Barrancabermeja se realizaron los siguientes análisis.

5.2.1 Espectrofotometría Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR-ATR). Se realizó un análisis por medio de espectrofotometría infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) en modo de reflectancia total atenuada (ATR), a tres tipos de muestras de polímero seleccionadas (una muestra de calidad PRIME y dos muestras degradadas con distinto grado de colorimetría).

Los análisis fueron desarrollados en un equipo SHIMADZU modelo FTIR 8400S ubicado en el laboratorio especializado (UIS-sede Guatiguara Piedecuesta), siguiendo la metodología propuesta en la norma ASTM E1252-98 (2013). A partir de los espectros IR obtenidos fue posible determinar los grupos funcionales asociados con la degradación del polímero.

5.2.2 Análisis Termo-gravimétrico (TGA). El análisis de termogravimetría fue desarrollado con el propósito de determinar el rango de temperatura donde ocurre la degradación térmica del polietileno de baja densidad.

El equipo empleado fue un TGA Q500/50 de la marca TA INSTRUMENTS ubicado en los laboratorios de la escuela de Ingeniería Química (UIS); el procedimiento seguido es el expuesto en la norma ASTM E2402-11(2017).

Inicialmente se purgó el instrumento durante 5 minutos, usando nitrógeno a un flujo volumétrico 100 ml/min (60 ml/min de purga horizontal a través del horno y 40 ml/min a través de la carcasa de la balanza). Después las muestras se colocaron en el porta muestras, donde el inyector transportaba la muestra a analizar al molde para tara antes de ejecutar cada experimento. El análisis efectuado a cada muestra fue desarrollado usando dos ambientes (i) en una atmósfera inerte en nitrógeno y (ii) en una atmósfera oxidante con una composición de aire atmosférico. Para el análisis en cada ambiente de ensayo se emplearon las rampas de calentamiento mostradas en la tabla 3.

Tabla 3.

Rampas de calentamiento empleadas para el análisis TGA.

Tiempo (min)	Rampa (°C/min)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)
286	2	30	600
115	5	30	600
58	10	30	600

Fuente: ASTM E2402-11(2017).

Después de cada ensayo, el horno entró en reposo durante 30 minutos hasta alcanzar la temperatura ambiente, posteriormente se realizaba el ensayo a la siguiente muestra.

A partir de las tres rampas de calentamiento, se estimó la energía de activación necesaria para iniciar el proceso degradación del polímero usando la metodología descrita en la norma ASTM E1641, para cada ambiente de ensayo.

5.2.2 Calorimetría Diferencial por Barrido (DSC). El equipo empleado para determinar el tiempo inductivo de oxidación (OIT de sus siglas en inglés) fue un DSC Q2000 serie Discovery

de la marca TA INSTRUMENTS, ubicado en el laboratorio del grupo de investigación de polímeros de la UIS-Guatiguara. Los análisis se realizaron siguiendo la norma ASTM D3895, con ligeras modificaciones de atmósfera y temperatura de trabajo. Brevemente, las muestras de polietileno de baja densidad (Resina 640) fueron analizadas usando tres atmósferas (nitrógeno grado 5, aire atmosférico y oxígeno puro) y tres temperaturas (180 °C, 190°C y 200 °C).

Para el ensayo, las muestras se dispusieron en la bandeja por medio del automuestreador, se mantuvo la temperatura en 40°C durante 50 min mientras se le realizaba al equipo una purga con nitrógeno (50ml/min) durante 5 min, posterior a esto, se realizó el calentamiento a la temperatura de ensayo requerida con una rampa de 20 °C/min en ambiente inerte, una vez alcanzada esta temperatura se deja 5 minutos de estabilización, para luego cambiar al ambiente de ensayo (aire u oxígeno). Una vez terminado el ensayo se enfría y se mantiene el equipo a 40°C durante un tiempo razonable (alrededor de 30 min), antes de empezar el próximo análisis.

A partir de los termogramas obtenidos en los ensayos, se calculó el tiempo de inducción de oxidación (OIT) por medio del método de la tangente, empleando el software TRIOS v4.4 integrado al instrumento.

5.3 Evaluación de las prácticas en los puntos críticos de control

Se identificaron las actividades, prácticas operacionales o los factores en torno a las plantas de Polietileno I y II que influyeron en la degradación del polímero, a través del seguimiento de las

actividades realizadas por el personal de operaciones registradas en los reportes de turno durante la parada, preservación, alistamiento y puesta en marcha de las unidades. Para esto se siguió la metodología presentada en la figura 14.

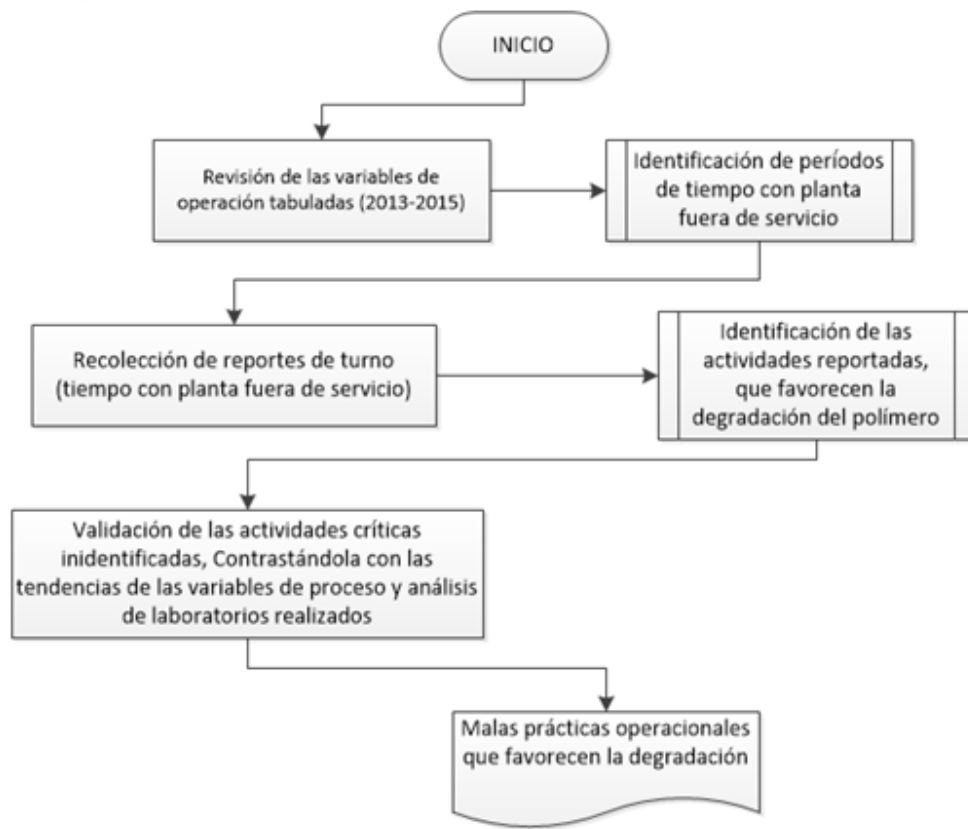


Figura 14. Metodología empleada para identificación de malas prácticas operacionales

5.4 Propuesta e implementación de mejoras a las prácticas operacionales

A partir de la evaluación anterior, se propusieron y aplicaron mejoras a las prácticas operacionales, a las condiciones de operación, a los métodos de preservación y aislamiento de sistemas críticos. Este proceso se realizó siguiendo la metodología presentada en la figura 15.



Figura 15. Metodología empleada para la propuesta de mejoras a las prácticas operacionales.

5.4.1 Modelado de los procesos de purga a los separadores de baja y alta presión. En la actualidad el operador de turno realiza las purgas según criterio propio. De tal manera, que se modeló el sistema de purgas por ciclos de presión utilizando las ecuaciones propuestas por Crowl & Louvar (2014), con el fin de definir los procedimientos de alistamiento de la unidad, un proceso de purgado (número de ciclos, presión de alta y baja) que garantice una concentración de oxígeno menor a 5 ppm en los separadores de alta y baja presión. En la tabla 4 se presentan las principales ecuaciones empleadas para el modelo del proceso de purga por ciclos de presión.

Tabla 4.

Principales ecuaciones utilizadas para el modelo de purgas por ciclos de presión.

Parámetro	Ecuación
Fracción molar de O ₂	$y_j = y_{j-1} \left(\frac{P_L}{P_H} \right) + y_{oxy} \left(1 - \frac{P_L}{P_H} \right)$
Moles de oxígeno	$n_{oxy} = y_{j-1} \left(\frac{P_L V}{R_g T} \right) + y_{oxy} (P_H - P_L) \frac{V}{R_g T}$
Moles totales	$\frac{n_{oxy}}{n_{tot}} = y_{j-1} \left(\frac{P_L}{P_H} \right) + y_{oxy} \left(1 - \frac{P_L}{P_H} \right)$

Fuente: Crowl & Louvar.

Donde y_j y y_{j-1} es la fracción molar de oxígeno en el separador posterior y previa al ciclo de presión, P_L y P_H la presión de baja y de alta en el ciclo, y_{oxy} la fracción molar de oxígeno en el gas de purga, n_{oxy} y n_{tot} los moles de oxígeno y gas total en el separador después del ciclo de presión, R_g , V y T la constante de los gases, volumen del separador y temperatura de la purga respectivamente.

5.4.2 Diagrama de explosividad para las sustancias en el proceso de purgado. Una parte importante y que frecuente pasa desapercibida por el personal de operaciones es la explosividad, el cual es un criterio importante para la elección de ciclos de purga con bajo riesgo de explosión, puesto que durante este procedimiento interactúan un compuesto combustible (etileno) y un agente oxidante (oxígeno) que bajo concentraciones inadecuadas y una fuente de energía podría traer consecuencias catastróficas. Por tal motivo, se construyó el diagrama de explosividad para las sustancias involucradas (etileno, oxígeno y nitrógeno) a las condiciones de temperatura y presión del proceso de purga empleando la metodología propuesta por Crowl D. A. (2003). En la tabla 5 se presentan las principales ecuaciones empleadas para la construcción del diagrama de explosividad.

Tabla 5.

Principales ecuaciones empleadas para la construcción del diagrama de explosividad.

Parámetro	Ecuación
Ecuación estequiométrica de combustión	$C_m H_x O_y + z O_2 \rightarrow m CO_2 + \frac{z}{2} O_2$
% de moles de combustible en moles de combustible + moles de aire	$C_{st} = \frac{100}{1 + \left(\frac{z}{0.21}\right)}$
Límite mínimo de inflamabilidad a 25°C	$LFL = 0.55 C_{st}$
Límite máximo de inflamabilidad a 25°C	$UFL = 3.5 C_{st}$
Corrección por temperatura al límite mínimo y máximo de inflamabilidad.	$LFL_T = LFL_{25} - \frac{0.75}{\Delta H_c} (T - 25)$

	$UFL_T = LFL_{25} - \frac{0.75}{\Delta H_c} (T - 25)$
Corrección por presión al límite máximo de inflamabilidad.	$UFL_P = UFL - 20.6 (P + 1)$
Concentración límite de oxígeno.	$LOC = LFL * z$

Fuente: Crowl D. A., 2003.

Donde ΔH_c es la entalpía de combustión en kcal/mol, T temperatura en °C y P presión en megapacales.

5.5 Evaluación de los procedimientos propuestos

Se evaluaron los cambios propuestos por medio del seguimiento de indicadores económicos y de proceso de las unidades de polietileno de la refinería, antes y después de implementar las mejoras a los procedimientos de preservación y alistamiento. Los parámetros evaluados fueron:

1. Producción PRIME y producción fuera de especificación.
2. El factor de calidad de producto.
3. Precio de venta y precio PRIME.
4. Pérdidas de ingreso a las unidades por producto fuera de especificación.

Es importante aclarar que el factor de calidad del lote se evaluó siguiendo la metodología DOW OP1. Para esto, se tomó una muestra cada hora de 25 kg de pellets del lote y se cuantificó inicialmente de manera visual, con ayuda de luz fluorescente, la cantidad de pellets con características anormales: deficiencia de color, calidad de granulación pobre (gránulos con tamaños fuera de especificación), gránulos pegados, con pelusa, polvo o suciedad, entre otros. Si

alguna de las características identificadas sensorialmente es cuestionable, se le realizan pruebas de color por el método ASTM D 6290 o granulación por el método ASTM D 1921 según sea el caso.

6. Resultados

6.1 Caracterización de la muestra e identificación del tipo de degradación

6.1.1 Análisis FTIR ATR a muestras de polietileno de baja densidad (LDPE). El análisis por FTIR se desarrolló de manera cualitativa, identificando la aparición, reducción y aumento de señales en el espectro, conforme se identificaban visualmente modificaciones del LDPE (Tabla 6).

Tabla 6.

Identificación de las muestras analizadas por FTIR-ATR

ID	Muestra ⁺
1. LDPE_YELLOW	
2. LDPE_BROWN	
3. LDPE_WHITE	

+Pellets con diferentes grados de degradación: (1) muestra degradada LDPE_YELLOW ; (2) muestra degradada LDPE_BROWN.y (3) muestra de pellet con calidad PRIME (LDPE_WHITE)

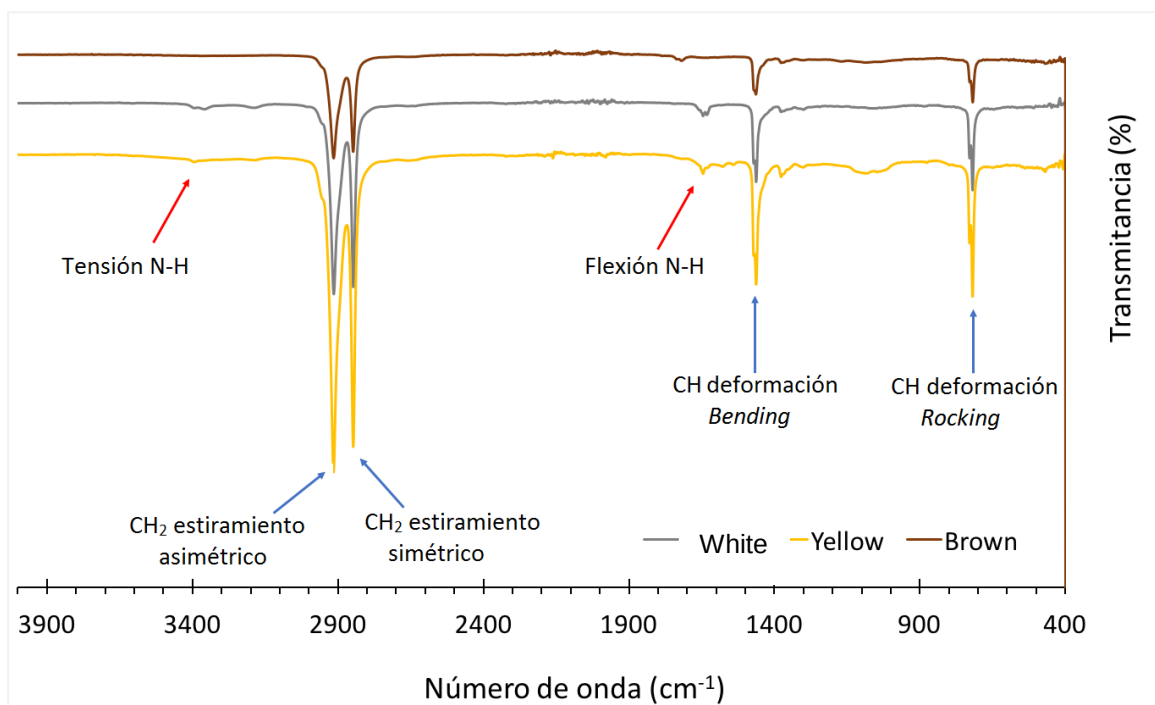


Figura 4. Espectro infrarrojo general de las muestras LDPE (WHITE, YELLOW y BROWN) 3990 - 400 cm^{-1} .

Fuente: El autor.

En la figura 16 se puede observar que los espectros IR de las muestras analizadas (LDPE_WHITE, LDPE_BROWN y LDPE_YELLOW) presentan los grupos funcionales característicos de una molécula genérica de LDPE (flechas azules) según la base de datos utilizada *Aldrich Condensed Phase Sample Library* (Tabla 7). Así mismo, se pueden observar bandas entre 3200- 3400 cm^{-1} y alrededor de 1600 cm^{-1} (flechas rojas), las cuales son características de las aminas originadas por los estabilizantes de UV tipo HAS (estabilizadores de aminas con impedimento estérico) como TINU- VIN®, CHIMASORB® o CYASORB® UV (Gugumus F., 1998; 1995).

Tabla 7. Identificación de grupos funcionales del LDPE a partir de análisis FTIR.

Banda (cm^{-1})	Grupo funcional	Intensidad
Grupos funcionales característicos de una molécula de LDPE		
2919	CH_2 estiramiento asimétrico	Fuerte
2851	CH_2 estiramiento simétrico	Fuerte
1473 y 1463	CH deformación <i>Bending</i>	Fuerte
731-720	CH deformación <i>Rocking</i>	Media

Fuente: Aldrich Condensed Phase Sample Library

Una ampliación realizada al espectro entre $1300\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, arroja que a medida que aumenta el color de la muestra (blanco a marrón) desaparece la banda alrededor de 1600 cm^{-1} (Figura 17), estableciendo que el cambio de color de los pellets tiene una relación directamente proporcional con la degradación de los estabilizadores de aminas antes mencionados.

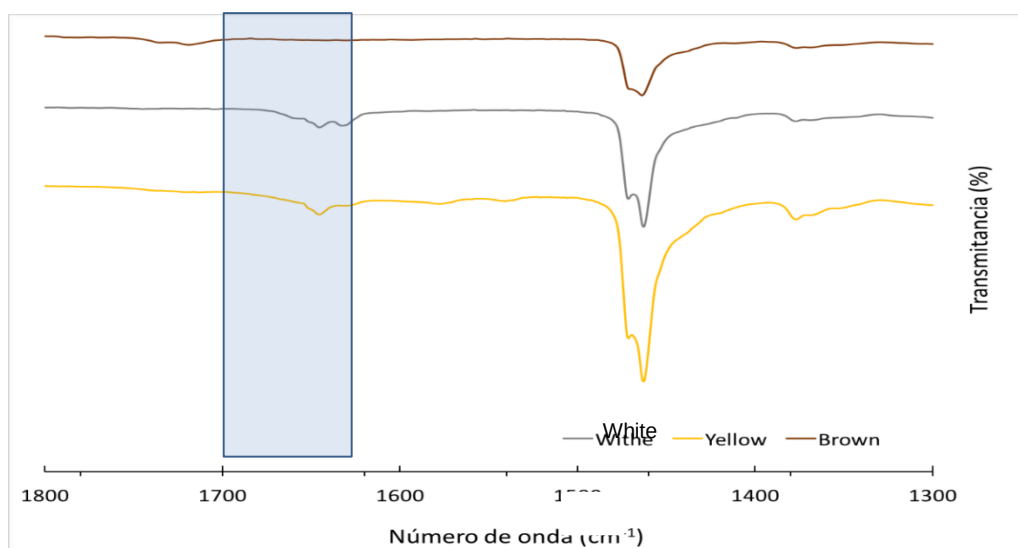


Figura 5. Espectro infrarrojo de las muestras LDPE (WHITE, YELLOW y BROWN) $1800 - 1300\text{ cm}^{-1}$

Por otra parte, la aparición de bandas características de grupos carbonilos ($\text{C}=\text{O}$) entre los $1713\text{--}1741\text{ cm}^{-1}$ (Tabla 8) en las muestras LDPE_YELLOW y LDPE_BROWN, confirma que la

degradación de los estabilizadores y del polietileno es producto de un proceso de oxidación (Figura 18). Los carbonilos son grupos cromóforos que causan amarilleamiento en los polímeros (Gulmine, 2002), de tal manera que a medida que se intensifica la presencia de estos grupos en el espectro IR mayor es el grado de oscurecimiento y degradación del polímero.

Tabla 8.

Identificación de grupos funcionales característicos al degradarse el LDPE

Banda (cm^{-1})	Grupo funcional	Intensidad
1540-1575	Carboxilos	Medio
1645	Vinilos	Fuerte
1713-1741	Carbonilos	Fuerte

Fuente: Fuente: *Aldrich Condensed Phase Sample Library*

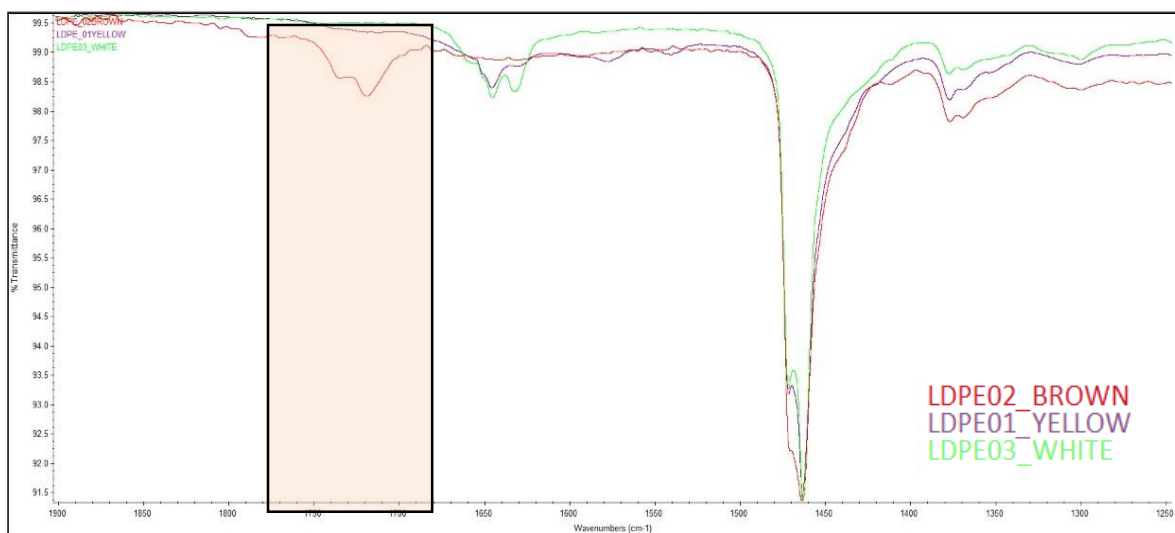


Figura 6. Espectro infrarrojo de las muestras LDPE (WHITE, YELLOW y BROWN) 1250 - 1900 cm^{-1}

En la muestra de polietileno de calidad PRIME (LDPE_WHITE) no existe la banda del grupo carbonilo indicando su excelente estado. No obstante, el grupo carbonilo aumenta

proporcionalmente con la coloración de los pellets de LDPE (de amarillo pasa a marrón), como resultado de la oxidación del material debido a un proceso de degradación de los aditivos antioxidantes y posteriormente del polímero. Si bien, la aparición del grupo carbonilo y la desaparición de los agentes estabilizantes (antioxidantes) en el espectro IR, permite asumir la presencia de degradación a causa de reacciones oxidativas producto de la presencia de oxígeno en el medio, no se puede establecer con claridad las condiciones de proceso en las plantas de Polietileno I/II que promueven o catalizan estas reacciones, ni descartar la presencia de otros tipos de degradación como la térmica, por lo cual se complementará este análisis por medio de ensayos térmicos (TGA Y DCS).

6.1.2 Análisis termo-gravimétrico a muestras de polietileno de baja densidad (resina 640).

A las muestras seleccionadas de resina 640 con calidad PRIME, se le realizaron ensayos de termogravimetría (TGA) en distintos ambientes de ensayo, con el fin de analizar la estabilidad térmica del polímero (Figura 19).

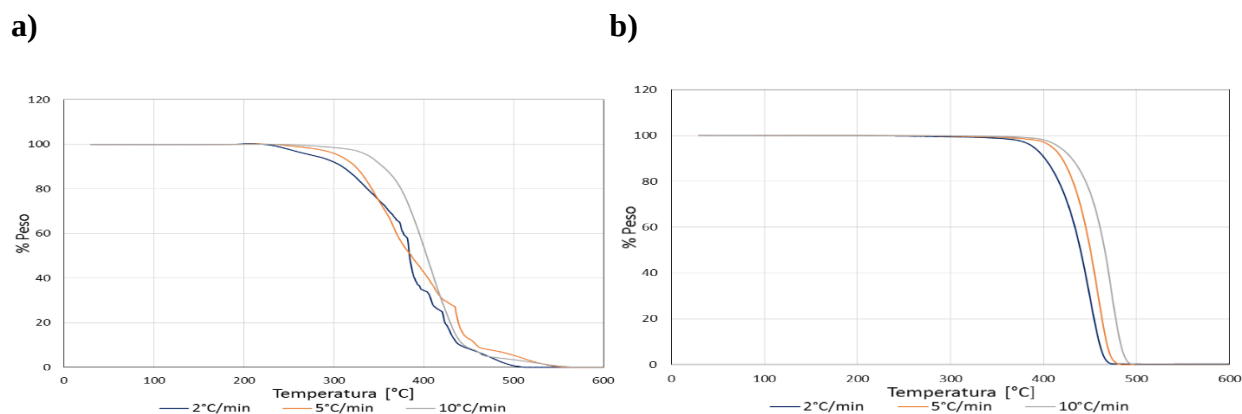


Figura 19. Ensayo TGA a distintas rampas de calentamiento para una muestra de polímero (Resina 640) de calidad PRIME: a) en ambiente atmosférico y b) en un ambiente inerte (nitrógeno).

De acuerdo con los datos obtenidos del análisis TGA, las primeras pérdidas de masa se observan a partir de 230 y 328 °C para una atmósfera con oxígeno y nitrógeno, respectivamente (Figura 19 a y b). Indicando que la presencia de oxígeno favorece significativamente a la pérdida de la estabilidad y degradación del polímero. Los resultados obtenidos aquí son similares a los reportados por Rapra (2010) con 200-250 °C y 350°C en ambiente oxidante e inerte respectivamente, para una muestra de polietileno.

Así mismo, en la figura 19 a y b se evidencia mayor pendiente en el ensayo realizado en ambiente atmosférico, indicando mayor velocidad de degradación del polímero, debido al efecto combinado de la temperatura y las reacciones de oxidación (degradación térmico-oxidativa).

A partir de las rampas de calentamiento para los dos ensayos realizados, se estimó la energía de activación necesaria para la pérdida de estabilidad del polímero siguiendo la metodología descrita en la norma ASTM E1641 (Figura 20).

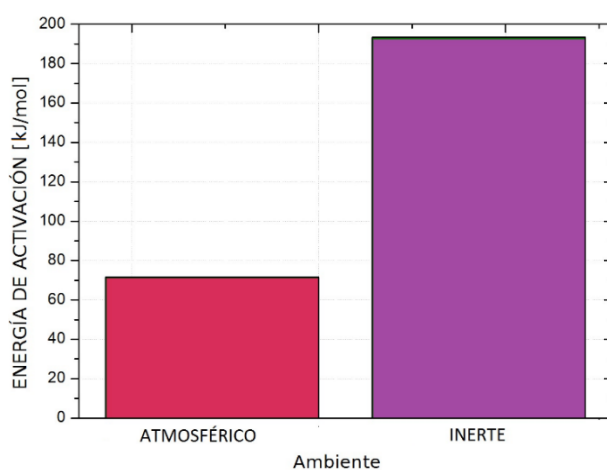


Figura 20. Energía de activación para proceso de degradación de LDPE (Resina 640) para distintos ambientes.

En la figura 20 se puede observar que la energía mínima necesaria para iniciar un proceso de oxidación que afecte la estabilidad de la resina en presencia de oxígeno, es alrededor de 2.7 veces mayor que la requerida para que el polímero sufra un proceso de degradación en un ambiente inerte (oxígeno menor a 5ppm), de tal manera que para que exista degradación del polímero en un proceso en ausencia de oxígeno, el sistema deberá contar con alta energía térmica (alrededor de 328 °C). Presentando una energía de activación de 72 y 194 kJ/mol en ambiente oxidante e inerte respectivamente, resultados que concuerdan con los 150–260 kJ/mol en ambiente inerte reportados por Salem (2010) y los 80–143 kJ/mol en ambientes con presencia de oxígeno por Colin (2003) para una muestra de polietileno de baja densidad sin aditivos.

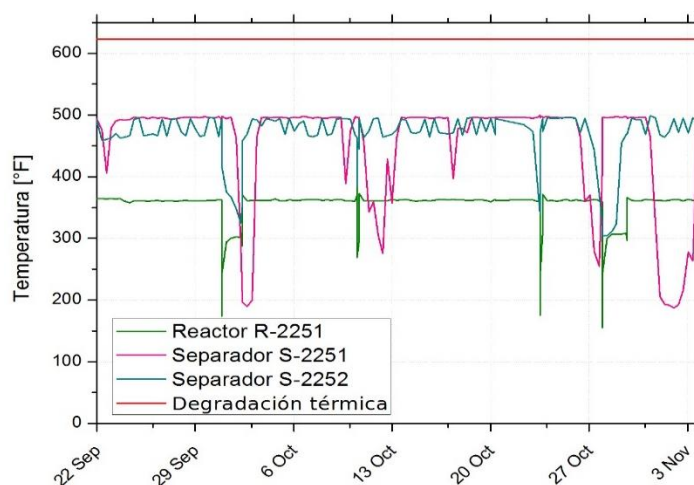


Figura 21. Temperatura de operación de los equipos donde ocurre degradación en la Unidad Polietileno II durante el 2015.

En la figura 21, se observa que para el período de estudio, las temperaturas de operación de los equipos donde se produce la degradación del polímero (reactor y separadores), no superan la temperatura donde se inicia el proceso de degradación térmica según los análisis de TGA (328°C

o 622.4 °F). Lo que permite inferir que una vez se está en operación bajo condiciones inertes no ocurrirá degradación del polímero.

6.1.3 Análisis DCS a muestras de polietileno de baja densidad (LDPE). Se realizaron análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) a muestras de polímero con calidad PRIME (Resina 640), con el fin de obtener mayor información acerca de la degradación de polímero en ambiente inerte y oxidante.

En la figura 22, se puede observar el flujo de calor obtenido al someter la muestra de polímero a un barrido de temperatura desde 30°C a 200°C. En esta figura se evidencia una disminución de flujo de calor hasta que el sistema alcanza una temperatura alrededor de 112 °C, esta disminución de calor corresponde al proceso endotérmico de fusión del polímero, donde la temperatura para el cambio de estado de sólido a líquido es el mismo independientemente del medio en donde se encuentre. Por otra parte, cabe resaltar que en un ambiente atmosférico existe un aumento gradual del flujo de calor del sistema a partir de los 160 °C, aumento que no se presenta en ambiente inerte, indicando la temperatura donde inicia las reacciones exotérmicas de oxidación de polímero (Gugumus F., 1998; 1995)., además se confirma que hasta los 200 °C no se presenta degradación de tipo térmica, puesto que el termograma en ambiente inerte no presenta aumento del flujo de calor para el rango de temperatura evaluado en el ensayo a la de nitrógeno.

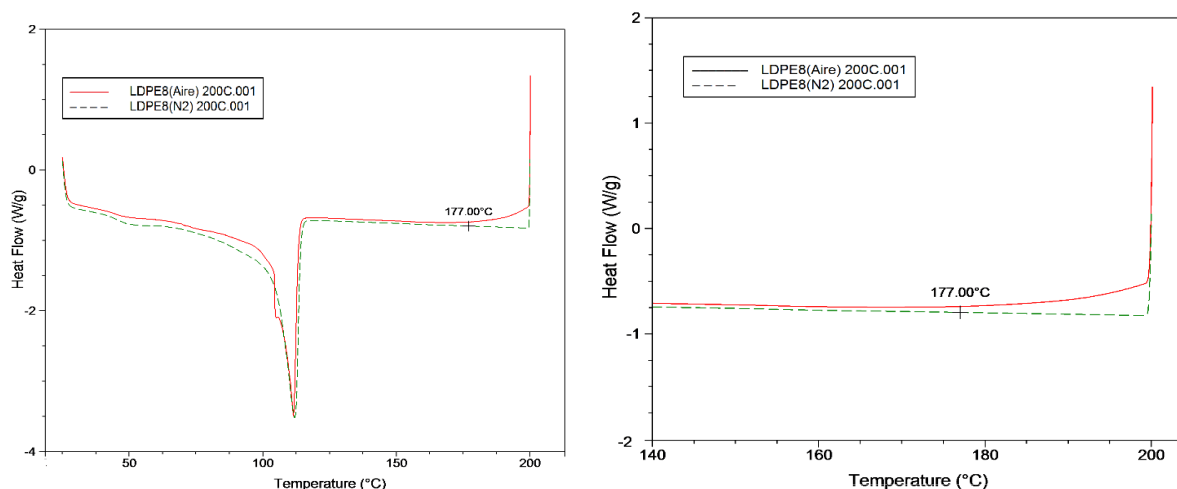


Figura 22. Termograma de la muestra Resina 640 PRIME en ambiente atmosférico (aire) e inerte (nitrógeno).

En el termograma presentado en la figura 23, se observa que el análisis realizado para una temperatura de 200 °C, corresponde al escenario de mayor liberación de calor y pendiente de la curva una vez se realiza el cambio de nitrógeno a aire, evidenciando que el grado y velocidad de degradación oxidativa del polímero aumenta de manera proporcional con la temperatura.

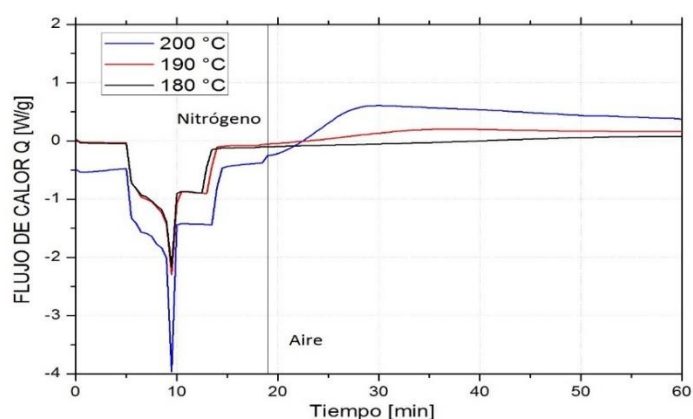


Figura 23. Termograma del análisis DSC realizado a una muestra de LDPE (Resina 640) para distintas temperaturas de ensayo en ambiente atmosférico (aire).

La figura 24 muestra el termograma del análisis DSC realizado en oxígeno puro, encontrándose que para todas las temperaturas evaluadas existió un aumento alrededor del doble en la liberación de calor y elevación de la pendiente con respecto al análisis realizado en aire; lo anterior, confirma la importancia de controlar la razón molar de oxígeno en el medio para mantener la estabilidad del polímero.

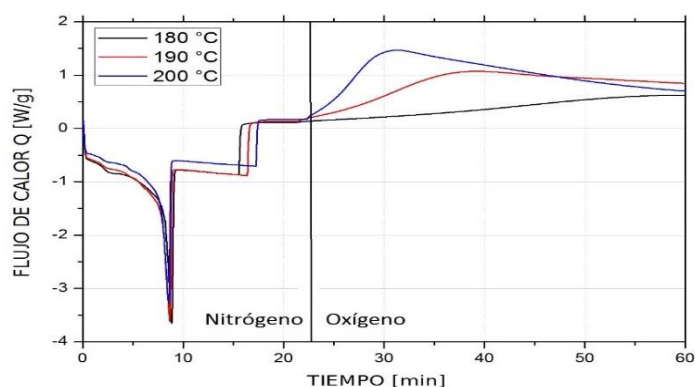


Figura 7. Termograma del análisis DSC realizado a una muestra de LDPE (Resina 640) para distintas temperaturas de ensayo en un ambiente de oxígeno puro.

A partir de los termogramas presentados en las figuras 23 y 24 se estimó el tiempo de inducción de oxidación (Figura 25). El cual corresponde al tiempo transcurrido desde el inicio de la reacción del oxígeno con el polímero, hasta que ocurre la oxidación.

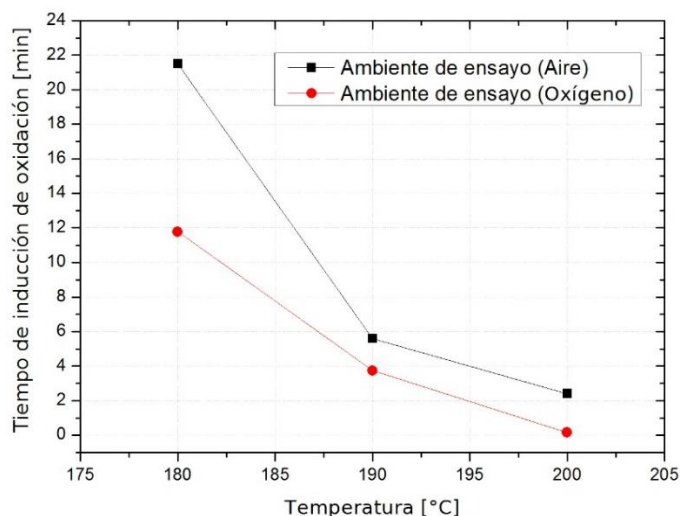


Figura 25. Tiempo de inducción de oxidación (OIT) para distintas temperaturas y ambientes de ensayo.

Los valores de OIT presentados en la figura 25, representan la resistencia a la oxidación de la resina 640 de LDPE bajo distintas condiciones, los cuales evidencian que la estabilidad del polímero se ve impactada negativamente con el aumento de la temperatura y concentración de oxígeno en el medio, disminuyéndose rápidamente el tiempo en que se oxida con el aumento de alguna de estas variables. Presentando el mayor valor de OIT (21.51 min) a 180°C para un ambiente atmosférico, resultado similar a los 26 min de OIT reportados por Marcus (2010), para una muestra de LDPE sin aditivos a una temperatura de ensayo de 175°C.

Teniendo en cuenta que durante la operación el polímero no está expuesto a luz UV, ni a esfuerzos mecánicos que proporcionen la energía necesaria para el inicio de reacciones oxidativas, la elevada degradación del polímero durante los primeros días de producción puede ser atribuida a la filtración de oxígeno durante la preservación y alistamiento de equipos, que junto a la elevada temperatura del proceso favorecen cinéticamente, la aparición de la degradación termo-oxidativa.

De tal manera que se hace necesario identificar las condiciones de proceso, prácticas de preservación y alistamiento que favorecen la aparición de este tipo de degradación.

Como se observa en la figura 26, la cinética del proceso de oxidación tiene una relación exponencial con la temperatura, puesto que representa una función de Arrhenius (Sepe, 2017). De tal forma, que al aplicar logaritmo al OIT se puede linealizar su relación con temperatura, lo cual permite el cálculo de la energía de activación (Figura 26 a) y realizar predicciones sobre la estabilidad del polímero a temperaturas más bajas (Figura 26 b), que se encuentran fuera del rango de ensayo (150-210 °C) establecido en la norma ASTM D3895:1994.

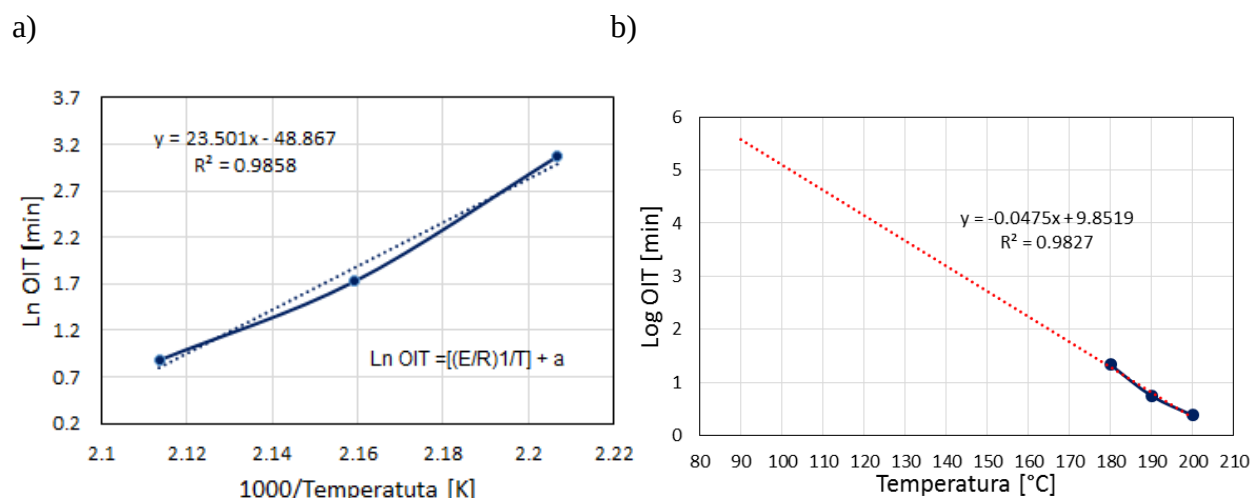


Figura 26. Linealización de la relación OIT y temperatura: a) Cálculo de energía de activación y b) proyección de la estabilidad térmica.

A partir de la pendiente de la recta de figura 26a se obtuvo que 195.4 kJ/mol es la energía de activación necesaria para la degradación del polímero en ambiente atmosférico, valor dentro del rango estimado por el método OIT [165-192 kJ/mol] presentado en la investigación realizada por

Marcus (2010). Por otra parte, la proyección de la figura 26b muestra que la estabilidad del polímero se mantendría alrededor de 87 días en ambiente atmosférico a una temperatura de 100°C; así mismo, otros autores han reportado OIT de 55 días a 110°C para muestra LDPE (Horun, Sebe, & O., 1983), lo que permite inferir que si se mantiene la temperatura en valores menores a los 100°C durante la preservación y alistamiento de la unidad se evitará la degradación del polímero.

6.2 Evaluación de las prácticas en el manejo operacional con la planta fuera de servicio

Se seleccionaron los datos de las principales variables operacionales presión, temperatura y concentración de oxígeno en equipos separadores de alta presión (SE 2251, SE 2252), el reactor (R-2251) y separadores de baja presión (SE 2202, SE 2201, SR 2201) o sistemas donde se encuentra la mayor cantidad de polímero residual durante salida de servicio de la unidad y procesos de alistamiento para la arrancada de planta, estos datos fueron depurados y analizados por la relación directa que existe con el fenómeno de termo-oxidación. Se descartó información incompleta como; registros erróneos por falla en el servidor o falla de algún instrumento. La información se clasificó desde el inicio de salida de la unidad hasta el alistamiento para la arrancada de planta.

Tabla 9.

Variables que intervienen en la degradación de la resina.

Variables	Unidad
Concentración de oxígeno	ppm
Temperatura	°F

En todos los eventos de parada de operación de las plantas de Polietileno I y II se aplicó el procedimiento de manejo operacional con la planta fuera de servicio PPQ-PPQ-I-235 propio del Departamento de Petroquímica, el cual establece los parámetros a seguir para evitar obstrucciones, sobrepresionamiento, temperatura (quema de polímeros remanente); y establecer las condiciones operacionales ideales para reanudar el servicio nuevamente de la unidad. En vista que a lo largo del tiempo de servicio se han presentado eventos es necesario corroborar la correcta aplicación del procedimiento de manejo PPQ-PPQ-I-235 con la posible identificación de los escenarios que permiten la degradación termo-oxidativa del polímero.

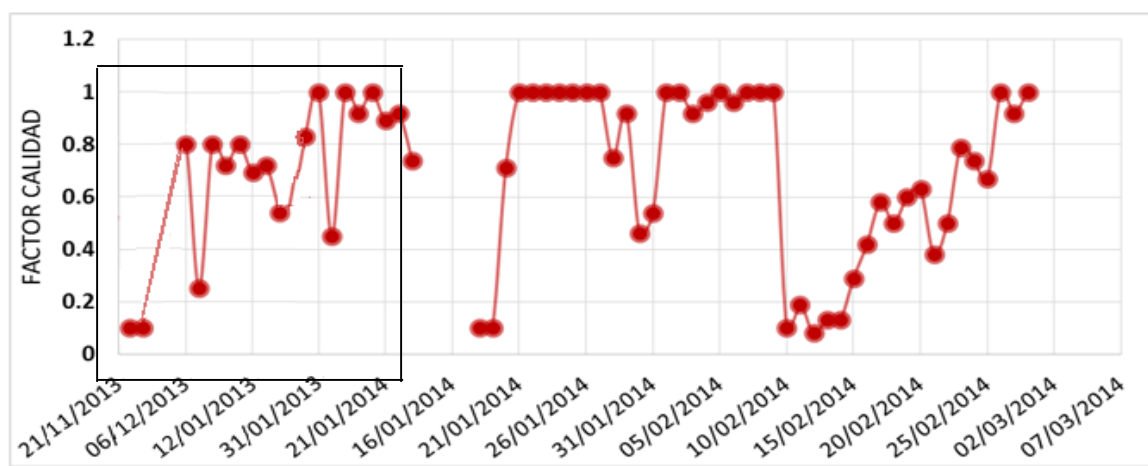


Figura 27. Afectación de factor de calidad Fecha 01-01-2014 a 03-03-2014.

En la figura 27 se evidencian diferentes fases en los reportes de calidad durante la producción de polietileno, una zona donde la calidad es (0) por lo cual se asume que no hay producción y la unidad se encuentra fuera de servicio, una segunda zona donde se evidencia un avance progresivo de (0,1) lo cual indica que la planta está en servicio pero con presencia de contaminantes en su producción, y finalmente una tercera zona donde la tendencia es (1) y se mantiene por lo cual establece una producción con calidad óptima. Dadas las condiciones en las que se produce el

polietileno y el tiempo que éste tarda en producirse en las condiciones ideales (alrededor de 5 días), el tiempo invertido para alcanzar un factor de calidad de 1 se traduce en una gran pérdida monetaria. Además, el tiempo necesario para alcanzar condiciones de calidad de 1 está relacionada directamente con la ejecución de los procedimientos de manejo operacional con la planta fuera de servicio PPQ-PPQ-I-235; consecuentemente, es razonable pensar que una modificación en los mismos puede conducir a una reducción de los tiempos necesarios para alcanzar un factor de calidad cercano a 1.

A continuación se describen brevemente las acciones que se siguen en operación de acuerdo con el procedimiento PPQ-PPQ-I-235. Según el reporte de Turno 24-11-2013 Noviembre, la unidad de Polietileno II quedó fuera de servicio desde las 12:30 pm, por falla de la bomba de carga SP-4129 A/B, al intentar alinear toda la carga del SK-4102 (ubicado en área criogénica) ante salida de servicio de la unidad de Etileno II, el turno se recibió con los compresores SC2251, SC 2252, SC 2253 purgados con gas etileno y recirculando, el resultado de laboratorio de la muestra de gas de reciclo hacia la unidad de Etileno II, se encuentra dentro de especificaciones: oxígeno < 5 ppmv como se aprecia en la tabla 10.

Tabla 10.

Cromatografía realizada al reciclo del gas empleado para la purga en la arrancada de la unidad de Polietileno II (24/11/2013).

COMPONENTE	VALOR	UNIDAD
Oxígeno	1.424	Ppmv
Monóxido de carbono	1.575	Ppmv
Dióxido de carbono	0.01	Ppmv
Metano	6.202	Ppmv
Etano	17.98	Ppmv
Etileno	99.99	%mol

Acetileno	0.01	Ppmv
Contenido de agua	13.0	Ppmw

Fuente: ECOPETROL S.A. Sistema de información de laboratorio industrial.

El Reporte de turno 27-11-2013.Turno A. indicó que para evitar contaminaciones por presencia de oxígeno e llevar el separador de baja presión SE-2252 hasta condiciones inertes, se procedió a presionar con nitrógeno del cabezal de refinería, adicionalmente para evitar que se queme el polímero durante el tiempo que estará fuera de servicio la unidad de Polietileno II se bloqueó vapor de calentamiento a la unidad en límites, cerrando el PICV 22045, igualmente en el reporte de turno 30-11-2013.Turno C, el separador de baja presión SE 2252 continua presionado con nitrógeno del cabezal de refinería y el separador de alta presión SE 2251 es presionado a 758 psig con gas etileno. El día 10 de diciembre del 2013 el SE 2251 se depresiona a condiciones ambientales (presión y temperatura atmosférica), viéndose expuesto al contacto con aire. Información que se confirma al observar los registros de presión para el separador de alta presión SE 2251 (Figura 28).

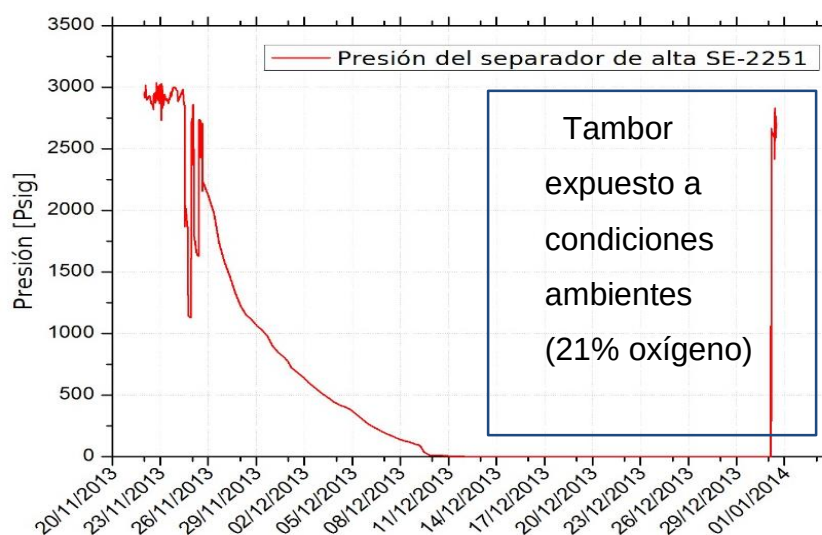


Figura 28. Presión de operación del separador de alta SE-2251 durante la parada de planta del 2013.

Se reitera que los procedimientos descritos en PPQ-PPQ-I-235 son los seguidos en el manejo operacional con las plantas de polietileno I/II fuera de servicio. Según el Reporte de turno 30-12-2013.Turno B, la unidad de Polietileno II se encuentra en proceso de alistamiento para la arrancada y por tal motivo se envía una muestra de la corriente de etileno reciclo para un análisis de cromatografía previo a la purga de los separadores, encontrando que el oxígeno de la corriente se encuentra por debajo de las 5 ppm establecidas para evitar la degradación oxidativa (tabla 11).

Tabla 11.

Cromatografía realizada al reciclo del gas empleado para la purga en la arrancada de la unidad de Polietileno II (30/12/2013).

COMPONENTE	VALOR	UNIDAD
Oxígeno	2.40	Ppmv
Nitrógeno	2.22	Ppmv
Monóxido de carbono	0.01	Ppmv
Dióxido de carbono	0.01	Ppmv
Metano	18.51	Ppmv
Etano	18.51	Ppmv
Etileno	99.99	%mol
Acetileno	0.58	Ppmv
Contenido de agua	16.0	Ppmw

Fuente: ECOPETROL S.A. Sistema de información de laboratorio industrial.

Después de verificar la composición de oxígeno en la corriente de etileno, queda pendiente purgar el oxígeno presente en el separador de alta presión. Sin embargo, previo a este procedimiento el 30 diciembre del 2013 (Figura 29a) se alineó vapor de 150 psig (válvula bloque abierta 100% en límites de la unidad) permitiendo la llegada de este al R 2251, SE 2251 y SE 2251 provocando el aumento súbito de la temperatura en dichos equipos. Posterior a alinear el vapor de calentamiento, el 31 de diciembre se realizaron purgas por ciclos de presión de etileno al separador

de alta presión SE 2251 (Figura 29b) sin tener en cuenta ningún criterio en cuanto número de ciclos, presión de alta y presión baja.

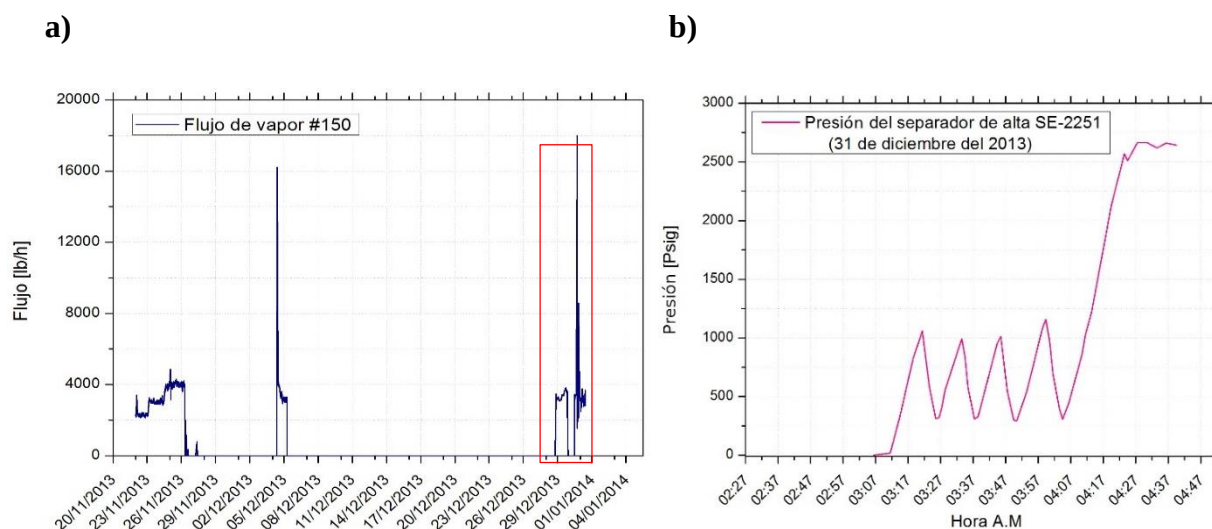


Figura 29. Registro de condiciones de operación de la Unidad de Polietileno II: a) Flujo de vapor en límites y b) Presión de separador SE 2251 durante su purgado el 31 de diciembre 2013.

Al 30 de diciembre la planta no ha estado disponible durante 18 días consecutivos, aumentando las pérdidas por falta de producción, al terminar de realizar la purga al separador de alta alrededor de las 4:27 a.m del 31 de diciembre, no se verifica la composición de oxígeno en el tambor según los reportes de turno, puesto no se encuentra incluido este paso en el procedimiento PPQ-PPQ-I-235, de tal manera que no se determinó si el proceso de purga fue el adecuado. Por otra parte, debido a que se alineó vapor de 150 psig previo a la purga ésta se realizó con una temperatura de 373 °F (189°C) (Figura 30).

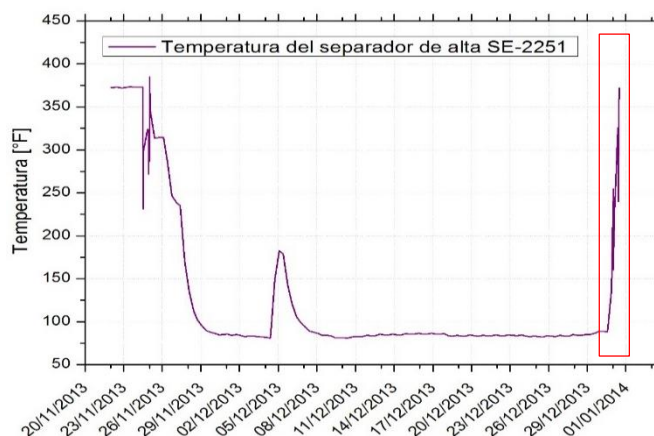


Figura 30. Temperatura de operación del separador de alta SR 2251.

De acuerdo con los resultados mostrados en los párrafos anteriores, los cuales corresponden a un ciclo parada – arrancada se procederá a analizar las condiciones de temperatura y concentración de oxígeno en las que se alcanza la termo-oxidación del polímero.

En primer lugar, se descarta la hipótesis de la presencia de degradación térmica puesto que en ningún momento el separador estuvo por encima de los 350 °C necesarios para iniciar la degradación del polietileno en un ambiente considerado inerte (presencia de oxígeno menor a 5 ppmv), por tal motivo para la oxidación de polímero, en algún período de tiempo existieron concentraciones de oxígeno mayores a 5 ppmv y temperaturas mayores a 100 °C. Este momento ocurrió entre el 30 y 31 de diciembre, dónde se alineó vapor aumentando la temperatura del separador a 373°F previo al proceso de purga del SE 2251. Al encontrarse el separador a condiciones ambiente, este contaba con aproximadamente 21% mol de oxígeno al iniciar la purga, concentración que disminuiría paulatinamente durante el procedimiento de purgado, oxígeno que al entrar en contacto con el polímero remanente en el equipo y la energía proporcionada por el

vapor de 150 psig favoreció la activación de las reacciones de termo-oxidación provocando la degradación del polímero.

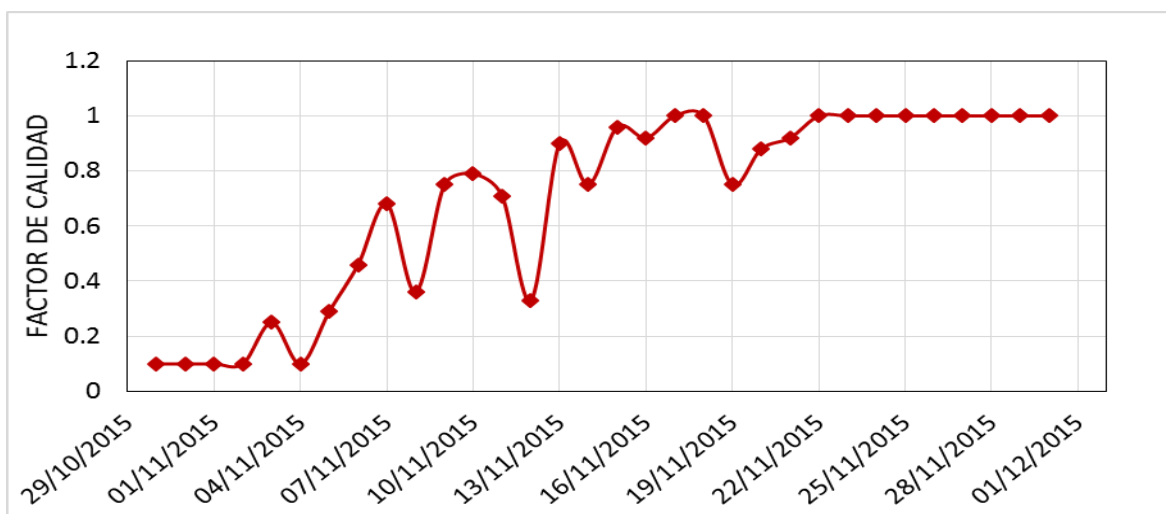


Figura 8. Afectación de factor de calidad Fecha 30-09-2015 Septiembre – Noviembre 02-11-2015.

Al igual que los reportes entregados durante el período de parada de la planta del año 2013-2014, en la figura 31 se puede apreciar una afectación directa de la calidad durante el período de arranque de la unidad, después de haber parado desde el 30 de septiembre del 2015 a las 9:32 pm hasta el 02 de Noviembre del 2015 por falla en primera etapa del compresor SC 2251 según reporte de turno 30-09-2015.Turno B. Según el reporte de turno 30-09-2015.Turno C. se deja empacado con etileno las líneas de la unidad, se saca de servicio los compresores y debido a que durante el mantenimiento no es necesario destapar los separadores SE 2251/52, se les alinea nitrógeno del cabezal de refinería e instala el sistema de aislamiento seguro (S.A.S). Posterior al mantenimiento el 1-10-2015 empiezan las labores de alistamiento para la puesta en marcha de la unidad, la cual inició con los procesos de arrancada de los compresores SC2251, SC 2252 y SC 2253, una vez puestos en servicio se emplean para recircular a través de la unidad una corriente de etileno. Previo

a la purga de los separadores SE 2251/52 se realiza la correspondiente cromatografía para confirmar la composición del gas de purga según el Reporte de turno 1-10-2015.Turno C., reportando concentración de oxígeno dentro del rango permitido (tabla 12).

Tabla 12.

Cromatografía realizada al recicló del gas empleado para la purga en la arrancada de la unidad de Polietileno II (29/10/2015).

COMPONENTE	VALOR	UNIDAD
Oxígeno	0.36	Ppmv
Nitrógeno	0.35	Ppmv
Monóxido de carbono	0.01	Ppmv
Dióxido de carbono	5.43	Ppmv
Metano	29.56	Ppmv
Etano	5.50	Ppmv
Etileno	99.99	%mol
Acetileno	0.01	Ppmv
Contenido de agua	19.0	Ppmw

Fuente: ECOPETROL S.A. Sistema de información de laboratorio industrial.

Según el Reporte de turno 2-10-2015.Turno A. se alinea vapor de 150 psig a los equipos (reactor y separadores) y a continuación se purga el nitrógeno, entrando la Unidad de Polietileno II en servicio alrededor de las 08:46 a.m. generando resina 641 con presencia de *Scrap* (con contaminantes), manteniendo la tendencia en los días posteriores de la puesta en marcha con un aumento progresivo de la calidad pero con la constante degradación hasta lograr una estabilidad de calidad 1 solo hasta el día 25 de Noviembre del 2015. De igual manera que en la arrancada del 2013, no se tomó muestra de los separadores para verificar que la concentración de oxígeno se encontrara dentro del límite establecido previo a alinear vapor y arrancar la unidad. Por otra parte, la temperatura de los separadores nunca superó los 350°C de tal forma que se descarta la degradación térmica. Sin embargo en este período no se destaparon los equipos, de tal manera que

surgió la hipótesis de que la única fuente de oxígeno posible durante este procedimiento era el cabezal de refinería, se consultó con los operarios de la planta de CRYOGAS encargada de la generación del nitrógeno del cabezal que hicieron evidente la falta de control en la pureza y apoyados en los resultados expuestos en el presente trabajo se hizo posible solicitar un seguimiento a la calidad del nitrógeno durante el año 2018 que permitió validar la presencia oxígeno en el cabezal de nitrógeno entre el 1.5 y 2 % molar (Figura 32), oxígeno que junto al calentamiento producto de la alineación de vapor de 150 psig propiciaron las reacciones de termo-oxidación y la degradación de la resina en la arrancada del 2015.

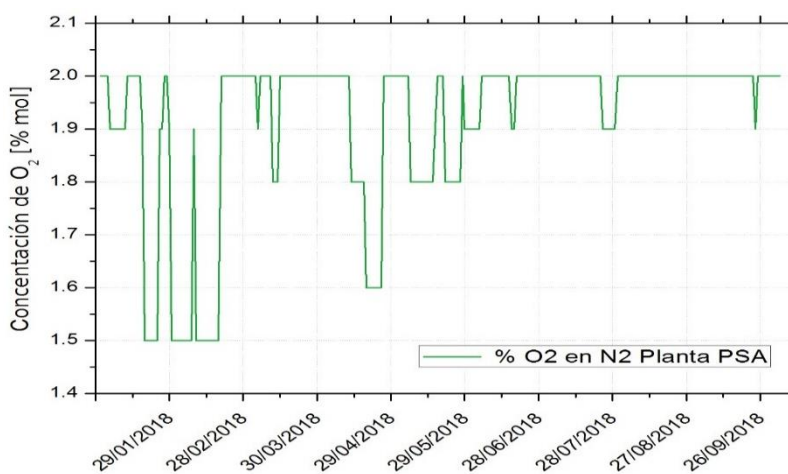


Figura 32. Concentración de oxígeno en el cabezal de nitrógeno de refinería.

Se puede apreciar que en los eventos relacionados en el período de puesta en marcha del año 2013 y 2015 ha predominado el efecto de la temperatura y concentración de oxígeno como iniciadores de la reacción de termo-oxidación, variables que alcanzaron valores en los cuales se favorece la reacción de termo-oxidación debido a prácticas indebidas en los procesos de parada y alistamiento según los reportes de turno. La constante en todos los procesos de parada es la filtración de oxígeno, ya sea por el ambiente o inyectado en los gases de purga, la alineación

prematura de vapor, un proceso de purga deficiente, la omisión del control de cromatografía y la mala cultura operacional de poner en funcionamiento la unidad lo más pronto posible sin tener en cuenta la calidad de la producción. En los siguientes esquemas se muestra de manera general los períodos reportados en los eventos y su relación directa con la degradación y la afectación de la calidad (Figura 33 y 34).

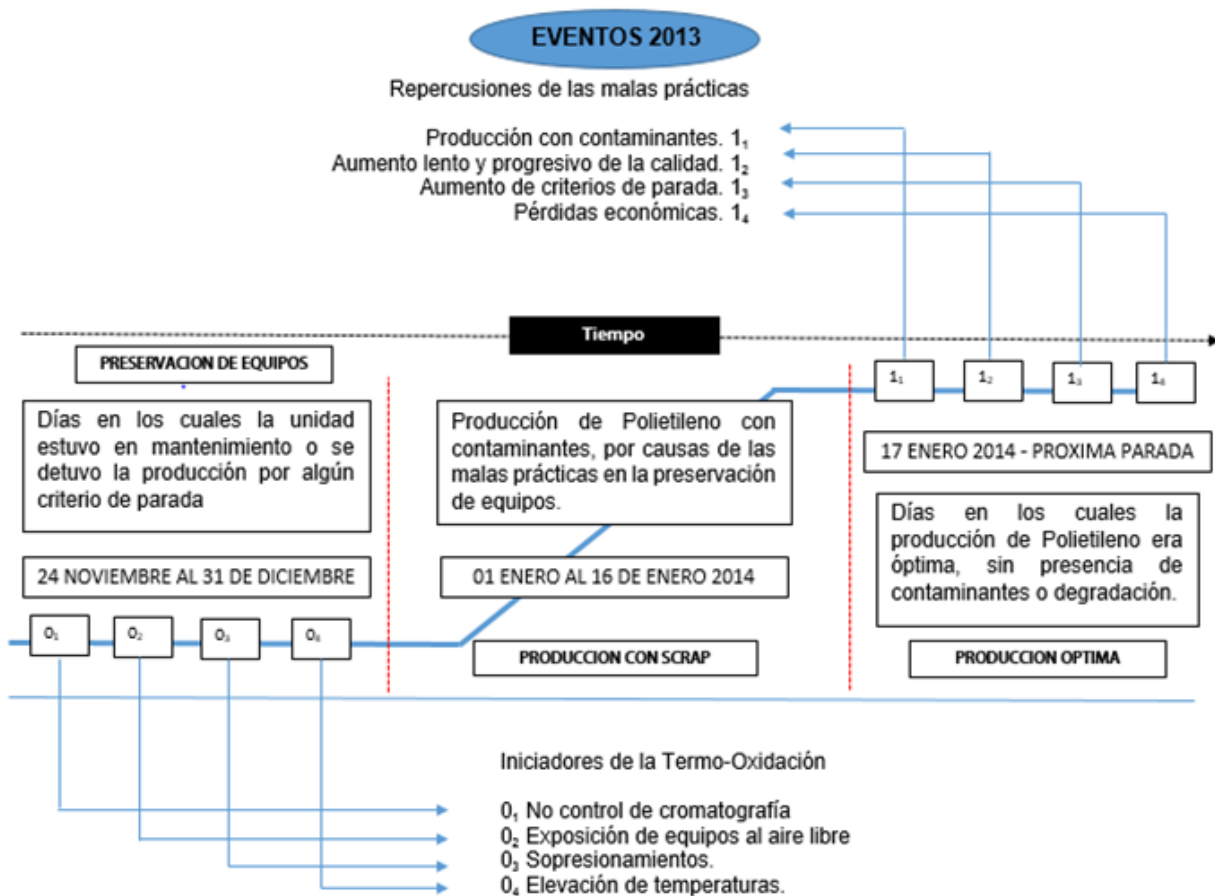


Figura 9. Línea de tiempo de eventos que ocurrieron en el 2013 que afectaron la calidad del polietileno.

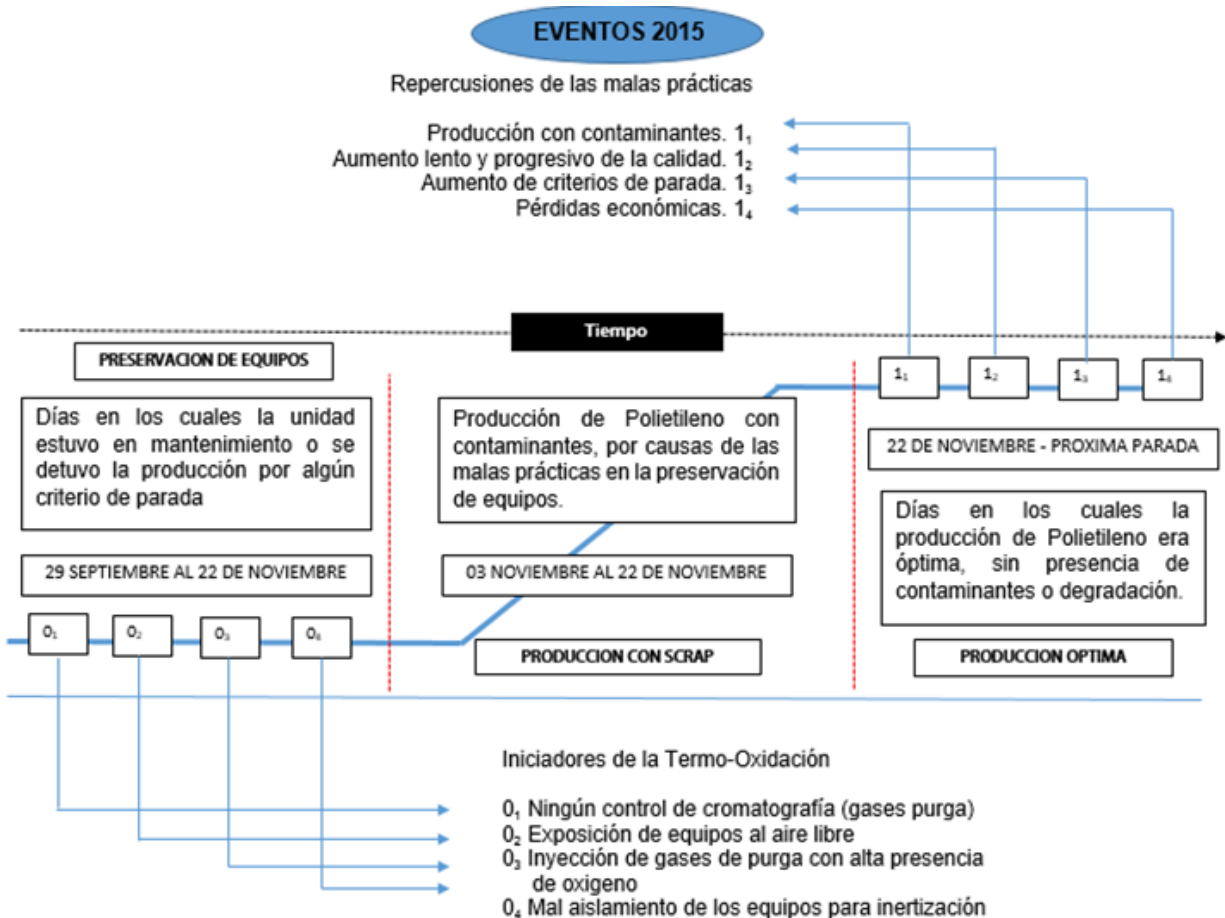


Figura 10. Línea de tiempo de eventos que ocurrieron en el 2015 que afectaron la calidad del polietileno.

6.3. Propuesta e implementación de una nueva práctica en el manejo operacional con la planta fuera de servicio

Habiéndose identificado los factores que promovieron la degradación del polímero en la puesta en marcha del 2013 y 2015, se propusieron nuevas prácticas que permitieran mitigar los factores que afectan la calidad del polímero en las unidades de polietileno I y II. Inicialmente la primera medida

consiste en promover un mejor control sobre la presencia de oxígeno, en los equipos (SE 2251, SE 2252, R-2251, SE 2202, SE 2201, SR 2201) los cuales son los sistemas donde se encuentra la mayor cantidad de polímero residual durante salida de servicio de la unidad, con la finalidad que al momento en que la planta esté fuera de servicio sean purgados meticulosamente e inhibir el proceso de iniciación en la reacción de termo-oxidación manteniendo una alta hermeticidad. Como segunda medida realizar una disminución de la temperatura (menor a 90°F) de los separadores y reactor antes de alinear nitrógeno del cabezal de refinería en caso de no contar con nitrógeno de alta pureza grado 5.0 y finalmente proponer un mejor método de purga que el usado habitualmente como rutina en las prácticas operacionales propuestas en los procedimientos de manejo operacional con la planta fuera de servicio PPQ-PPQ-I-235. Las mejoras son las siguientes:

6.3.1 Aislamiento de los equipos para los procesos de purga. La primera medida consiste establecer un sistema herméticamente seguro (S.A.S se debe garantizar confiabilidad o sello de válvulas bloque, HCV, o válvula edward) en lugares estratégicos que permitan aislar la zona donde se pueda encontrar polímero remanente: reactores, separadores y extrusores (SE 2251, SE 2252, R-2251, SE 2202, SE 2201, SR 2201) de las demás líneas de transmisión y equipos (compresores, intercambiadores, entre otros), evitando que a través de estas líneas de proceso se puedan filtrar oxígeno de una zona en mantenimiento (abierta al ambiente) hasta los equipos con polímero (figura 35), retirando el sello hermético solo hasta comprobar, por un análisis de cromatografía, que el gas que está circulando en la otra sección tenga la concentración de oxígeno por debajo del umbral permitido, mejorando sustancialmente el control de oxígeno en estos equipos y preservación en los tiempos de parada o inactividad de la unidad.

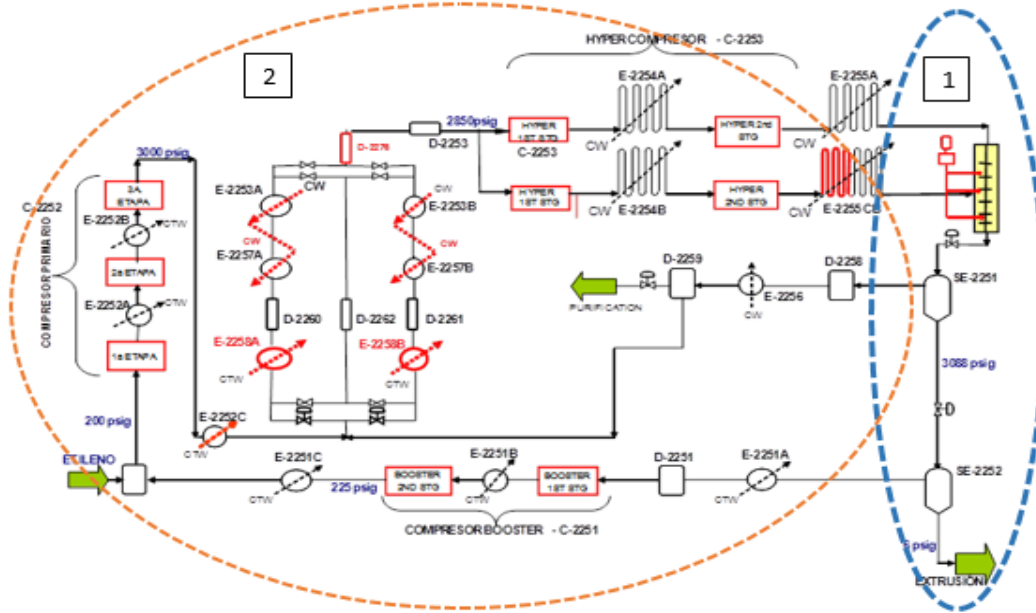


Figura 11. Sistema de hermeticidad de los equipos durante el proceso de purga.

En los casos donde es necesario sacar de servicio los compresores C-2201/02 en polietileno I, y C-2251/52 en polietileno II para mantenimiento, se hace obligatorio despresurizar los separadores haciendo el cambio a gas nitrógeno del cabezal de refinería, puesto que estos compresores se encargan de mantener sellada la unidad con etileno. Este procedimiento permite la filtración de oxígeno al sistema, ya sea el que ingresa en el gas nitrógeno o el que se filtra por la despresurización.

Por tal motivo, se propone a futuro la construcción de un banco de tubería que conecte las líneas de carga de las unidades de polietileno y los separadores con su respectiva unidad de etileno, con el fin de sellar a través de esta los equipos con gas etileno cuando sea necesario sacar de servicio los compresores (Figura 36):

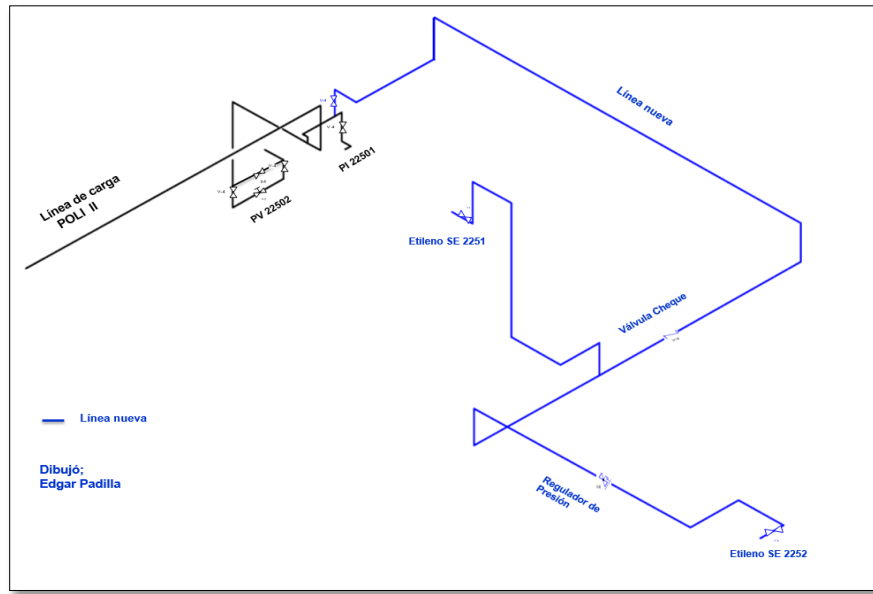


Figura 12. Instalar línea de gas a los separadores desde el límite de baterías

La línea estaría conectada a un cabezal de etileno de 200 psig, por tal motivo es necesario la inclusión de un regulador de presión en la corriente que se dirige a los separadores de baja presión, los cuales están diseñados para operar a 12 psig.

6.3.2 Etapa de enfriamiento previo a destapar o presionar los separadores con nitrógeno.

Una mala práctica identificada es que sin esperar a que el reactor y separadores se enfríen tras retirar el suministro de vapor de calentamiento, se empezaba a destapar o presionar los equipos con nitrógeno del cabezal de refinería el cual contiene oxígeno, por lo cual se propiciaban las condiciones adecuadas para la termo-oxidación, puesto que se combinan concentraciones de oxígeno mayores a las 5 ppmv y temperaturas superiores a los 100°C. De tal forma que se añadió al procedimiento: monitorear y esperar que los equipos con polímero remanente tengan un rango de temperaturas entre los 80°C y 90°C previo a destapar o presionar con nitrógeno del cabezal de refinería.

6.3.3 Mantener los equipos con etileno. En caso de no ser necesario destapar o acondicionar con nitrógeno los equipos con polímero residual, dejar estos empacados con el etileno del proceso previo a la salida de la unidad, garantizando por cromatografía su concentración de oxígeno por debajo de las 5 ppmv. Eliminando de esta forma dos fuentes comprobadas de oxígeno.

6.3.4 Mejoramiento al proceso de purga de equipos (purga en frío). En este aspecto se tomaron varias medidas para mejorar las anteriores prácticas, se incluyó como etapa obligatoria verificar, por medio de cromatografía, que el gas de etileno circulante en la unidad tenga menos de 5 ppmv de oxígeno previo al retiro del S.A.S e inicio de la purga a los equipos. Por otra parte se incluyó la toma de muestra del gas en los recipientes una vez terminado el proceso de purga, con el fin de verificar por cromatografía la presencia de oxígeno dentro de los límites establecidos y finalmente solo se permite alinear el vapor de calentamiento una vez confirmado que la purga se realizó satisfactoriamente (oxígeno menor a 5 ppm), evitando de esta manera que el período de tiempo donde el oxígeno se encuentra presente en los equipos a concentraciones no deseadas coincida con la energía necesaria para iniciar un proceso de termo-oxidación. Por otra parte, se utilizará la tendencia en la herramienta PI o DCS para hacer seguimiento a los ciclos de presión realizados con gas etileno. Es claro que polietileno más la presencia de oxígeno y la temperatura adecuada o la energía de activación forman la trilogía perfecta para la termo-oxidación, entonces aislar una parte de esta secuencia es vital, anteriormente se daba por sentado que sin hacer un sello hermético de los equipos en donde se formaba el polímero, haciendo circular etileno o nitrógeno del cabezal de refinería a lo largo de las líneas de transferencia se evitaba la filtración de oxígeno, por lo que no se le prestaba la atención requerida. La figura 37 presenta las actividades propuestas durante el período de preservación y alistamiento para garantizar la calidad del polietileno.

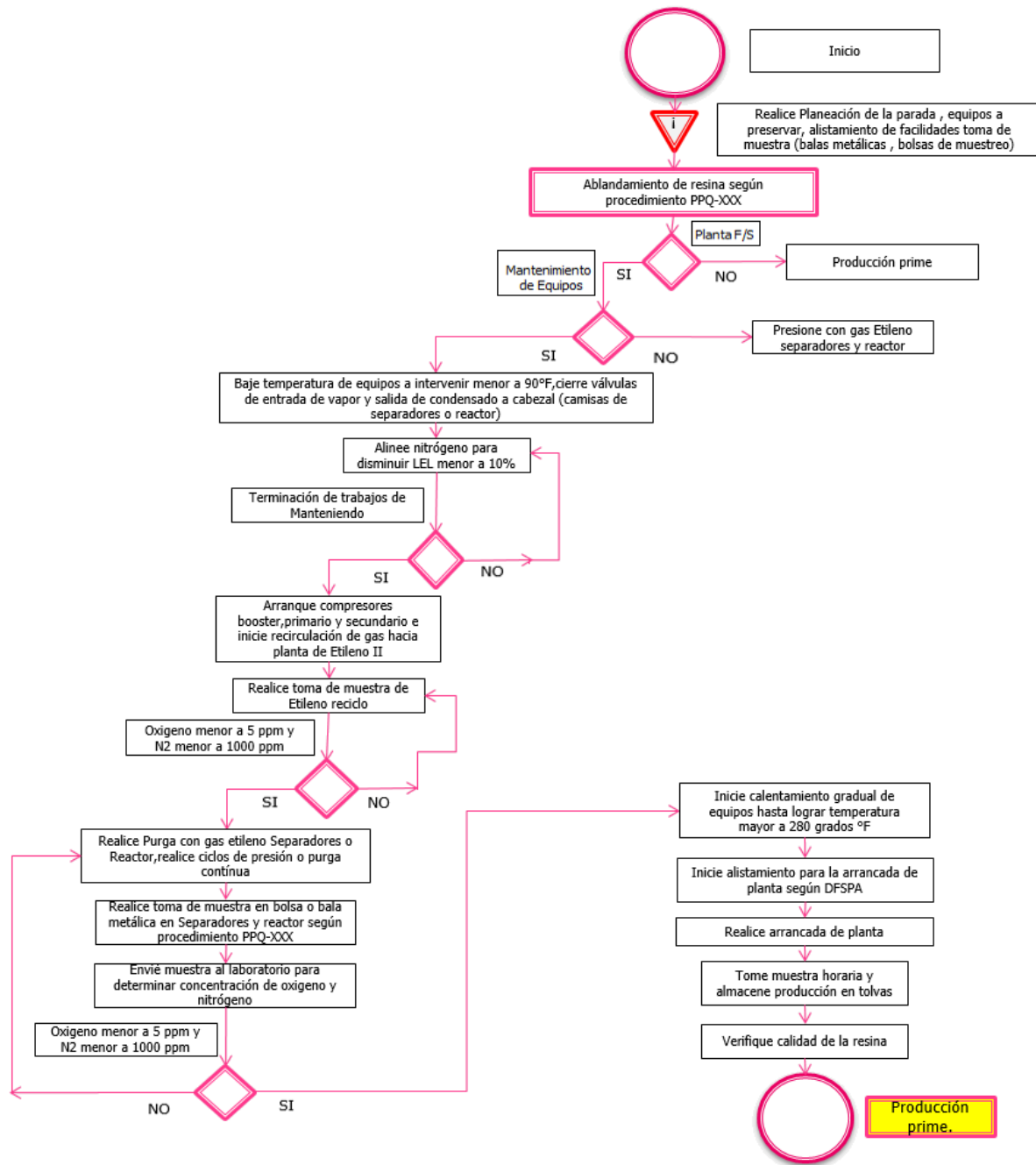


Figura 37. Diagrama preservación polietileno.

En la figura 37 se visualiza otras medidas adicionales que se incluyeron a los procedimientos PPQ-PPQ-I-235 para la parada, preservación y alistamiento de estos equipos.

En la figura 38 se visualiza otras medidas adicionales que se incluyeron a los procedimientos PPQ-PPQ-I-235 para la parada, preservación y alistamiento de estos equipos.

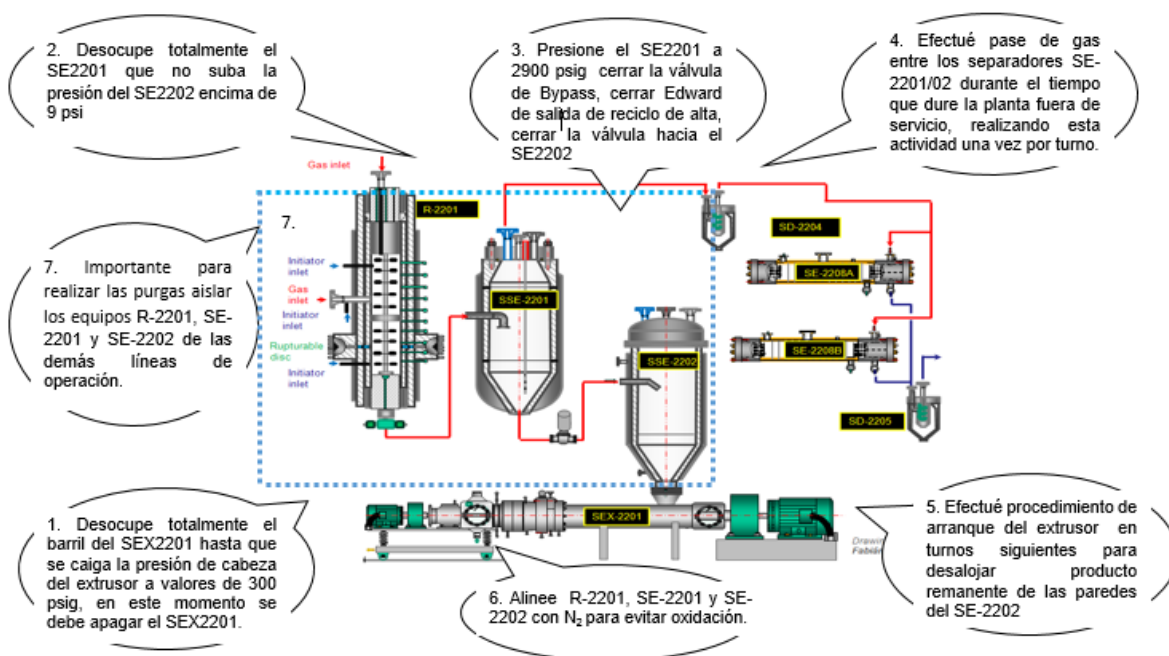


Figura 38. Procedimientos operacionales para la preservación y alistamiento de los equipos de interés.

6.4 Resultados obtenidos en la aplicación de las mejoras propuestas en la parada de la unidad polietileno en el año 2016.

Para la parada de planta de la unidad Polietileno II del 2016, se realizaron la mayoría de las actividades propuestas (Figura 37), de tal manera que para este período de tiempo se analizó el

factor de calidad de polímero (Figura 39) y se revisó los reportes de turno con el fin de identificar el cumplimiento de las actividades.

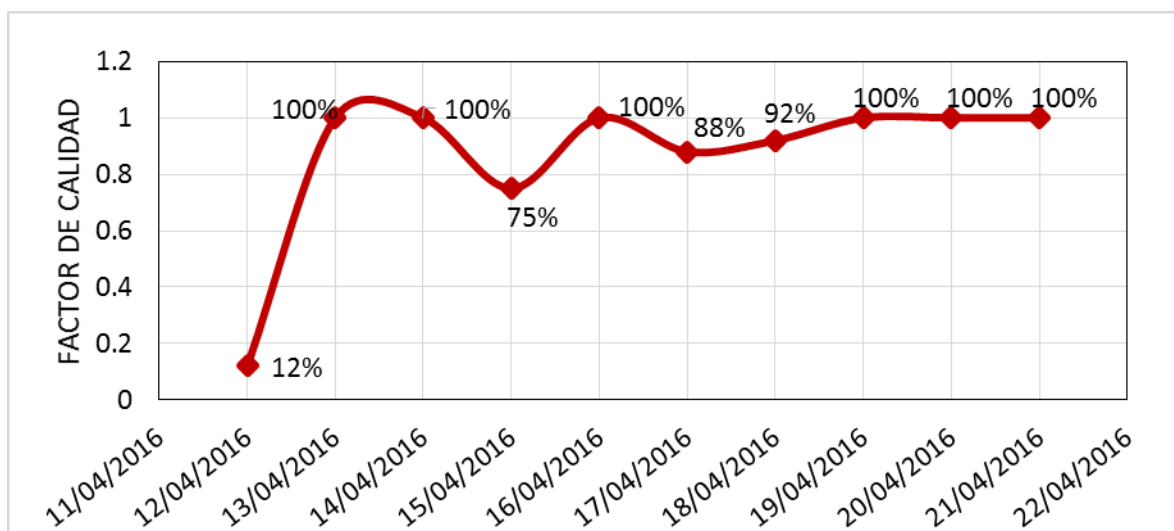


Figura 13. Afectación factor de calidad Fecha 02-4-2016. Hasta 12-4-2016.

En la figura 39 es posible contrastar otro escenario donde la planta de polietileno II estuvo fuera de servicio, en esta ocasión se aplicaron las mejoras propuestas a los procedimientos con el objeto de mejorar las deficiencias resaltadas y como resultado se evidencia que la producción de la unidad alcanzó un factor de calidad óptimo en un período de tiempo considerablemente menor (1 día comparado con 6 días para el 2013 y 11 días para el 2014), lo que sugiere que las medidas incluidas con el fin de minimizar la presencia de termo-oxidación en la resina producidas fueron las adecuadas. Ahora bien, es necesario resaltar a través de los reportes de turno las actividades que permitieron obtener dichos resultados.

Según el Reporte de turno 2-04-2016 La unidad de Polietileno II, queda fuera de servicio a las 10:40 a.m. por presentar alto valor de temperatura (328°F) en la descarga de la segunda etapa del

C-2252 y presentar escape de gas etileno en la tuerca base del descargador de tercera etapa del C2252, importante resaltar que se bloqueó vapor de calentamiento hasta lograr una temperatura menor a 212° F (100 °C) en el separador SE 2252 antes de instalar el S.A.S y alinear nitrógeno del cabezal de refinería el cual contiene entre 2 y 4% mol de oxígeno, evidenciando un mejor control de la temperatura en las zonas donde se presenta polietileno residual, además de mejorar la hermeticidad de los equipos para evitar el ingreso de oxígeno. El Reporte de turno 3-04-2016-Turno F, indica que la unidad continuaba fuera de servicio en ejecución de mantenimiento a los C 2252/53, revisando permanente el cronograma de trabajo para llevar a cabo todas las actividades planeadas, incluyendo cambio de válvulas del SE 2252, mantenimiento de las válvulas de seguridad V1C2253, V2C2253 y V1D2254C.

El Reporte de turno 7-04-2016-Turno F, indica que debido a que los trabajos de mantenimiento se desarrollaron en los compresores C 2252/53 y el separador SE 2252; no fue necesario destapar o hacer pasar gas inerte a través del separador de alta SE 2251, de tal manera que se le instaló S.A.S y se continuó presionado a 183 psig con el gas etileno del proceso, evitando una fuente externa de oxígeno. Por otra parte, el reporte de turno 8-04-2016-Turno F revela, que el R-2251 y SE-2251 se mantuvieron presionados con gas etileno a 180 psig, mientras que el SE-2252 con nitrógeno del cabezal de refinería, haciendo especial énfasis en que se mantuvo bloqueado el vapor de calentamiento manteniendo la temperatura siempre por debajo de los 212°F (100 °C).

Finalmente el reporte de turno 11-04-2016-Turno F, especifica todos los preparativos para poner en marcha la unidad, la cual se encontraba en proceso de alistamiento con los SC 2251/52 purgados con gas etileno y recirculando, el SC2253 que estaba fuera de servicio fue purgado a las

6:00 p.m con gas etileno y se le realizó la prueba de presión a 12000 psig, a las. 6:30 p.m se envió muestra reciclo para análisis de oxígeno (Tabla 13).

Tabla 13. *Cromatografía realizada al reciclo del gas empleado para la purga en la arrancada de la unidad de Polietileno II (11/04/2016).*

COMPONENTE	VALOR	UNIDAD
Oxígeno	0.246	Ppmv
Nitrógeno	0.730	Ppmv
Monóxido de carbono	0.01	Ppmv
Dióxido de carbono	6.875	Ppmv
Metano	0.851	Ppmv
Etano	5.29	Ppmv
Etileno	99.99	%mol
Acetileno	0.480	Ppmv
Contenido de agua	15	Ppmw

Fuente: ECOPETROL S.A. Sistema de información de laboratorio industrial.

El 12-4-2016 una vez verificado que el gas de purga cumplía con las especificaciones, a las 11:00 p.m se realizó purgas al separador SE 2252 de acuerdo con el nuevo procedimiento para el manejo de contaminaciones, posterior a esta actividad a las 12: 30 a.m se envió una muestra del gas del separador para análisis de cromatografía, cuyo resultado arrojó un contenido de 642 ppmv de oxígeno, por lo que se purga nuevamente de 1:30 a 2:00 a.m, posteriormente se tomó una muestra de gas la cual reporto 35 ppmv de oxígeno alrededor de las 3:00 a.m, a las 3:30 am se retira el S.A.S al reactor y separador de alta SE 2251, a las 3:45 am se realiza nuevamente un proceso de purga al SE 2252 y se envía muestra al laboratorio el cual entrega un dato de oxígeno de 2.10 ppmv a las 4:15 am, una vez obtenida la concentración de oxígeno adecuada se alineó vapor de calentamiento al SE 2252 (4.:30 a.m) y finalmente se aumenta con gas etileno del proceso la presión del R2251/SE2251 a condiciones normales de operación (2780 psig) e inyecta los iniciadores de reacción para el arranque completo de la unidad.

Según lo anteriormente descrito se puede comprobar que se realizaron las medidas establecidas para mejorar el control de los parámetros que directamente afectan la estabilidad del polietileno (alta temperatura y concentración de oxígeno), lo cual se vio reflejado en la velocidad con la que el polietileno alcanzó su calidad óptima. No obstante, también permitió ver las deficiencias del procedimiento en cuanto al tiempo de purgado del separador de baja SE 2252, procedimiento que se realizó tres veces antes de alcanzar la composición adecuada retardando el tiempo de puesta en marcha de la unidad.

6.5 Métodos de purga, criterios de elección y modelado

En los procedimientos de alistamiento de la unidad existen metodologías descritas para la realización de las purgas a los separadores. Sin embargo, estas no están basadas en modelos matemáticos, sino que fueron establecidas por los operarios de la unidad sin ningún tipo de criterio, de tal manera que la mayoría de las veces el operador de turno realiza las purgas según criterio propio, primando poner la unidad en servicio lo más pronto posible. Esto se demostró en la purga realizada al separador SE 2252 en el 2016, donde fue necesario realizar el procedimiento tres veces antes de obtener un resultado adecuado, siendo necesario invertir alrededor de 4 horas de producción a la espera de los resultados de las cromatografías. De igual manera en la puesta en marcha del año 2013 se realizó una purga al separador de alta SE 2251 diferente a la establecida al procedimiento (Figura 40) sin verificar por cromatografía que la concentración de oxígeno se encontrara dentro del límite.

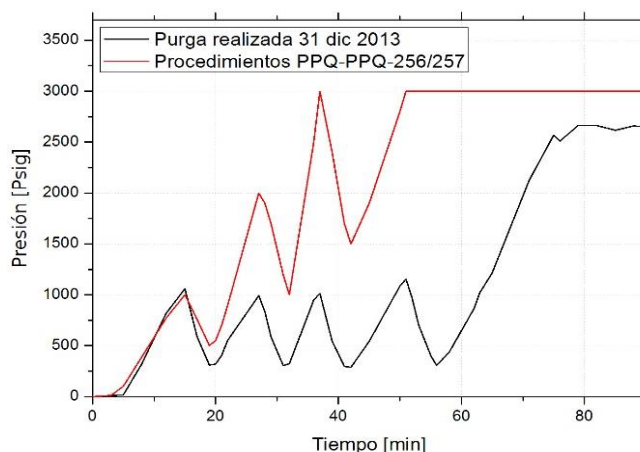


Figura 40. Esquema para llevar a cabo los ciclos de presión en las purgas.

Las deficiencias anteriormente expuestas, hacen necesario modelar los procedimientos de purgado para los separadores, con el fin de establecer una metodología de purga adecuada que permita realizar este procedimiento eficientemente.

6.5.1 Modelado de purgas a los separadores de alta presión. A continuación, se presenta los resultados del modelo de purga por ciclos de presión aplicado al separador de alta presión en las unidades polietileno II, con el fin de establecer un proceso de purgado eficiente, que reduzcan el consumo de gas y tiempo invertido para alcanzar una concentración de oxígeno inferior a 5 ppm.

Modelo de purgas del separador de alta SE-2251 de polietileno II. En la figura 41a y b se encuentran los resultados de aplicar el modelo de ciclos de presión al SE-2251 para distintas relaciones de presión baja y alta (PL/PH). Este escenario corresponde a períodos de reparación donde el separador se deja presionado con nitrógeno del cabezal de refinería, siendo necesario realizar una purga con gas etileno previo a la arrancada.

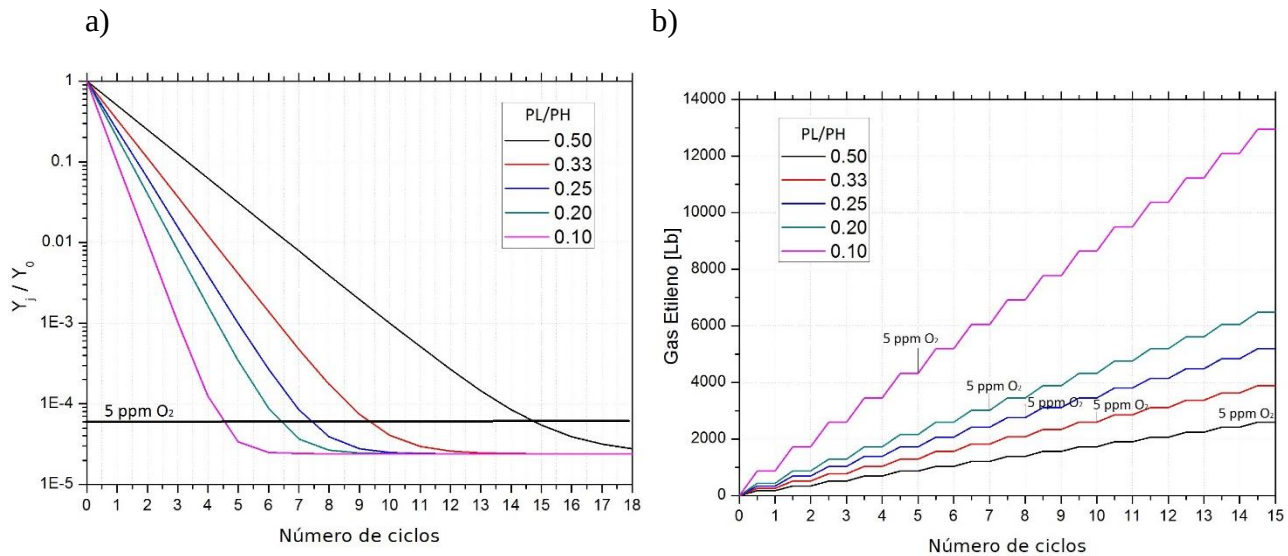


Figura 41. Modelo de ciclos de presión al SE-2251: a) concentración de oxígeno y b) Gas de purga requerido en función del número de ciclos y relación PL/PH.

*Siendo Y_0 y Y_j la concentración de oxígeno previa y posterior a aplicar el ciclo de presión respectivamente ($5 \text{ ppm} = 5 \times 10^{-5} Y_j/Y_0$).

En la figura 41a y b se aprecia que una menor relación de presión baja y alta (PL/PH), disminuyen el número de ciclos necesarios para alcanzar la concentración de oxígeno de 5 ppm ($Y_j/Y_0 = 5 \times 10^{-5}$), pero aumenta la cantidad de gas de purga requerida. Por otra parte, se evidencia que la concentración de oxígeno solo disminuye hasta alcanzar la concentración de oxígeno presente en el gas de purga (2.4 ppm máximo). Si bien todas las relaciones de presión evaluadas permiten alcanzar concentraciones de oxígeno menores a las 5 ppm, la relación PL/PH = 0.5 es la que necesita más ciclos de presión (15 ciclos) aumentando considerablemente el tiempo de purga (cada ciclo de presión demora entre 7 a 15 min), aunque tenga menor consumo de gas de purga (figura 41b). De tal manera que se propone emplear la relación de presión de 0.2, la cual alcanza

al 7 ciclo la especificación deseada, con un consumo de gas de purga de 3023 lb (1.37 ton) por debajo de las 2.5 toneladas que se emplearon procedimientos anteriores. Las condiciones de entrada empleadas para aplicar el modelo se pueden observar en la tabla 14.

Tabla 14.

Variables de entrada empleadas para la aplicación del modelo de ciclos de presión SE-2251.

Variable	Valor	Obtención
Temperatura [°C]	100	Durante el alistamiento la temperatura de la unidad no debe superar los 100 °C
Concentración inicial [%mol O ₂]	10	El cabezal de nitrógeno reportó, en 2018, una concentración máxima de 2% mol O ₂ . No obstante, se escogió 10 % mol O ₂ como valor prudencial, debido a la falta de monitoreo.
Concentración gas de purga [ppm O ₂]	2.4	Máximo valor reportado por las cromatografías en el 2018.
Presión (PL) [psig]	100	Un valor bajo de presión implica un menor consumo de gas.
Volumen [ft ³]	194	Valor tomado del <i>datasheet</i> del equipo.

El procedimiento de purgado a realizar para una relación de presiones de 0.2 se puede observar en la figura 42.

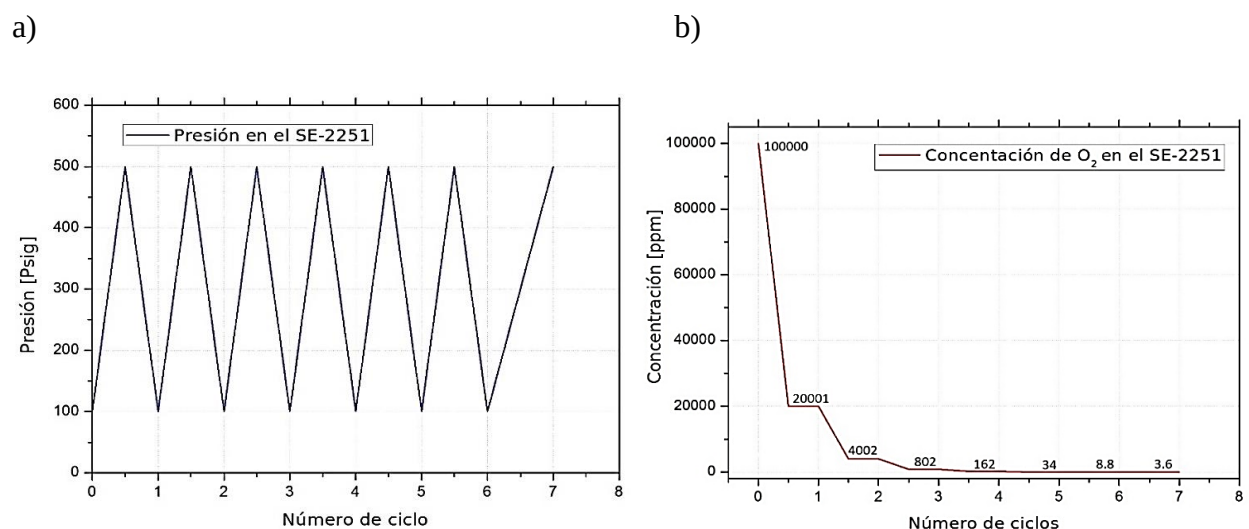


Figura 42. Procedimiento de purgado propuesto (PL/PH = 0.2): a) Ciclos de presión y b) Concentración de O₂

El procedimiento consiste en inyectar gas de purga (etileno) al SE-2251 hasta elevar la presión a los 500 psig y posteriormente depresionarlo a 100 psig por medio de la válvula de alivio en cada uno de los ciclos, es importante aclarar que en el ciclo final (7) no es necesario depresionar, puesto se ha alcanzado la concentración requerida (Figura 42b), simplemente se inyecta el etileno hasta las 3000 psig de operación, se verifica la composición, se alinea el vapor de calentamiento y se pone en servicio la unidad.

El proceso de purgado no solo se emplea para disminuir la concentración de oxígeno para evitar afectación en la calidad de la producción, sino también para evitar incendios y explosiones, aunque lamentablemente este ha pasado a segundo plano hasta quedar en el olvido, por lo cual se construyó el diagrama de explosividad del proceso identificando la zona de riesgo (Figura 43).

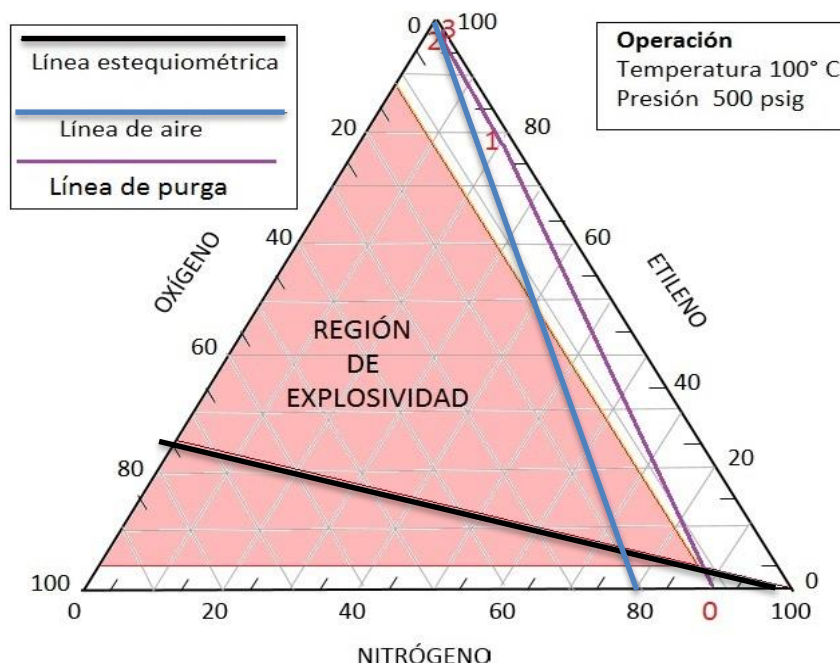


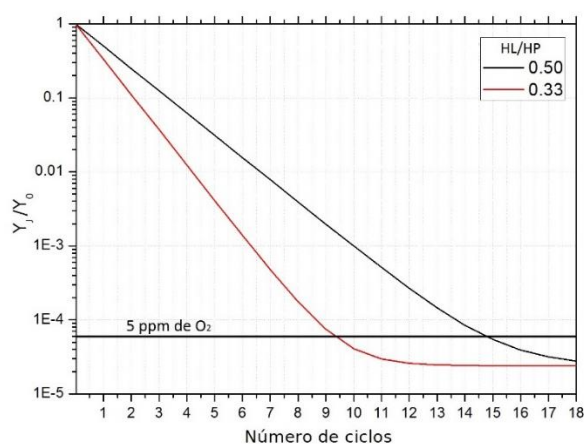
Figura 43. Diagrama de explosividad para las sustancias involucradas en el sistema a las condiciones de operación en el proceso de purgado.

En la figura 43 el punto 0 corresponde a la composición inicial en el recipiente (90 y 10% mol de nitrógeno y oxígeno respectivamente), durante el primer ciclo de presión se inyecta etileno al sistema hasta la concentración del punto 1, donde se observa que el trayecto 0 a 1 se encuentra fuera de la región de explosividad; sin embargo, en un punto el trayecto se encuentra justo al límite. Esto indica que si el cabezal de nitrógeno llegase a presentar una concentración mayor al 10% mol de O_2 se pasará por la zona de explosividad del sistema durante el primer ciclo de presión. Por otra parte, a partir del 3 ciclo se alcanza concentraciones mayores al 95% mol de etileno dejando el resto de ciclos por fuera de la región de explosividad.

El escenario anterior consistió en el proceso de purgado cuando el separador se encontraba presionado con nitrógeno de cabezal, ahora es necesario tratar el escenario cuando el separador es destapado para mantenimiento, motivo por el cual el recipiente se encuentra a condiciones atmosféricas (14.7 psia, 30°C y 21% mol de O_2), bajo estas circunstancias no es conveniente inyectar etileno, puesto se ingresaría en la zona de explosividad; sin embargo, solo es necesario agregar nitrógeno de cabezal hasta 100 psig para obtener una concentración menor a 10% mol de O_2 debido a los cálculos que se siguieron en la metodología expuesta en los ciclos de presión, punto a partir del cual es posible inyectar etileno de manera segura realizando el procedimiento establecido anteriormente. Finalmente, este procedimiento también puede ser aplicado al separador de alta presión (SE-2201) de polietileno I, puesto que la única variable de entrada que cambia es el volumen del separador (153 ft³) y esta no afecta la concentración de oxígeno para purgas realizadas por ciclos de presión.

6.5.2 Modelado de purgas a los separadores de baja presión. A continuación, se presenta los resultados del modelo de purga por ciclos de presión aplicado al separador de baja presión (SE-2252) en la unidad polietileno II. En la figura 44 a y b se encuentran los resultados de aplicar el modelo de ciclos de presión para distintas relaciones de presión baja y alta (PL/PH), cabe aclarar que al ser un separador de baja presión éste solo puede subir la presión hasta 12 psig, de tal manera que para este sistema solo se pueden evaluar relaciones de presión de 0.25 y 0.33. Este escenario corresponde a períodos de reparación donde el separador se deja presionado con nitrógeno del cabezal de refinería, siendo necesario realizar una purga con gas etileno previo a la arrancada.

a)



b)

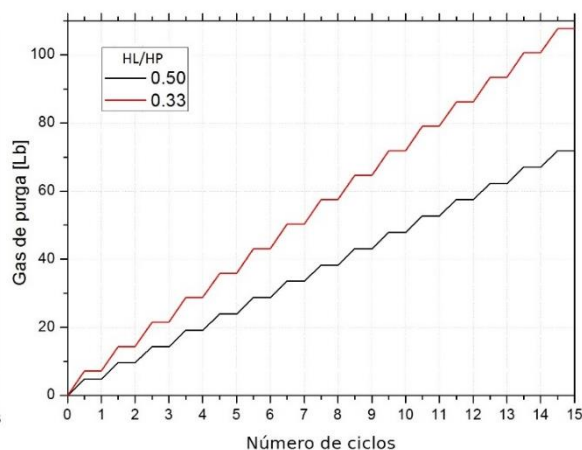


Figura 44. Modelo de ciclos de presión al SE-2252: a) concentración de oxígeno y b) Gas de purga requerido en función del número de ciclos y relación PL/PH.

Si bien las dos relaciones de presión evaluadas permiten alcanzar concentraciones de oxígeno menores a las 5 ppm, se recomienda la relación PL/PH = 0.33 que necesita menos ciclos de presión (10 ciclos). El procedimiento de purgado a realizar para una relación de presiones de 0.33 se puede observar en la figura 45.

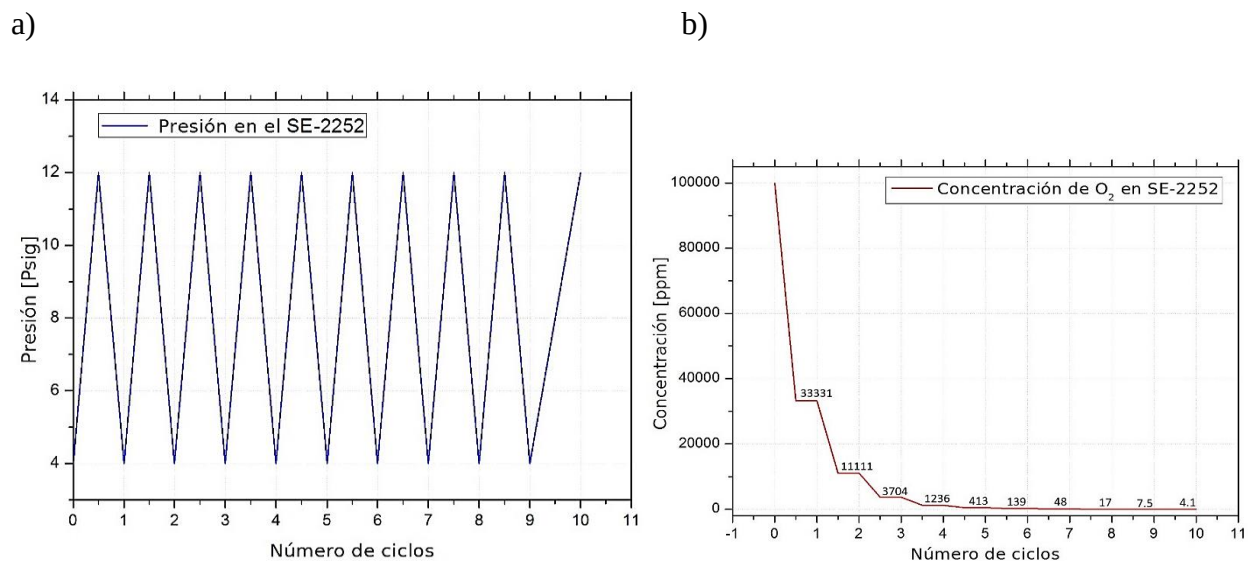
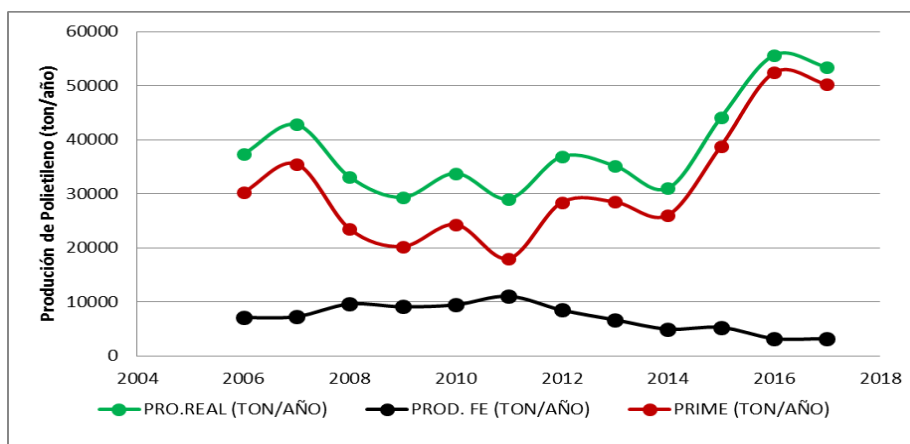


Figura 45. Procedimiento de purgado propuesto ($PL/PH = 0.33$): a) Ciclos de presión y b) Concentración de O_2

El procedimiento consiste en inyectar gas de purga (etileno) al SE-2251 hasta elevar la presión de 4 psig (PL= presión en la que se mantiene presionado el separador con nitrógeno) hasta 12 psig, para posteriormente despresurizarlo a 4 psig por medio de la válvula de alivio en cada uno de los ciclos, en el ciclo 10, se deja la presión en 12 psig puesto que es la presión normal de operación, se verifica la composición, se alinea el vapor de calentamiento y se pone en servicio la unidad.

6.6 Evaluación de los procedimientos propuestos

El procedimiento propuesto para preservación y alistamiento de las unidades de polietileno, se empezó a implementar en el año 2016 (ver apartado 6.4). En la figura 46 se presenta los históricos de producción para las unidades Polietileno I/II.



*FE: Producción fuera de especificación, PRIME: Producción con calidad máxima.

Figura 46. Históricos de producción de las unidades Polietileno I/II.

En la figura 46 se observa que la producción fuera de especificación se redujo considerablemente desde el año 2016; de igual forma el factor de calidad promedio del polímero ha tenido un incremento progresivo desde la aplicación de las medidas (Figura 47).

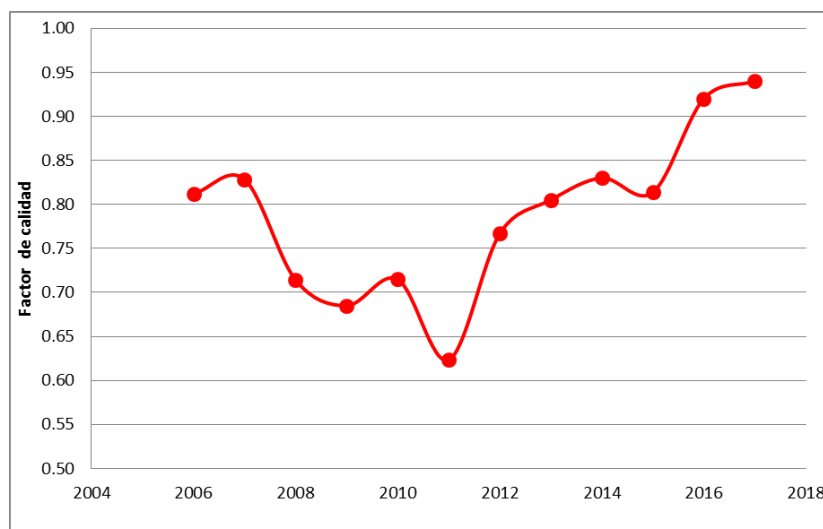


Figura 47. Históricos de producción de las unidades Polietileno I/II.

La pérdida de calidad en el polímero producido impactaba negativamente al precio de venta, alejándolo considerablemente del precio del mercado PRIME. En la figura 48 se puede evidenciar la pérdida de ingresos como resultado de la disminución del factor de calidad del polietileno producido. Se puede apreciar que pérdida se redujo drásticamente a partir del 2016, puesto se puso en marcha el plan de preservación de los equipos según el estudio propuesto en este trabajo.

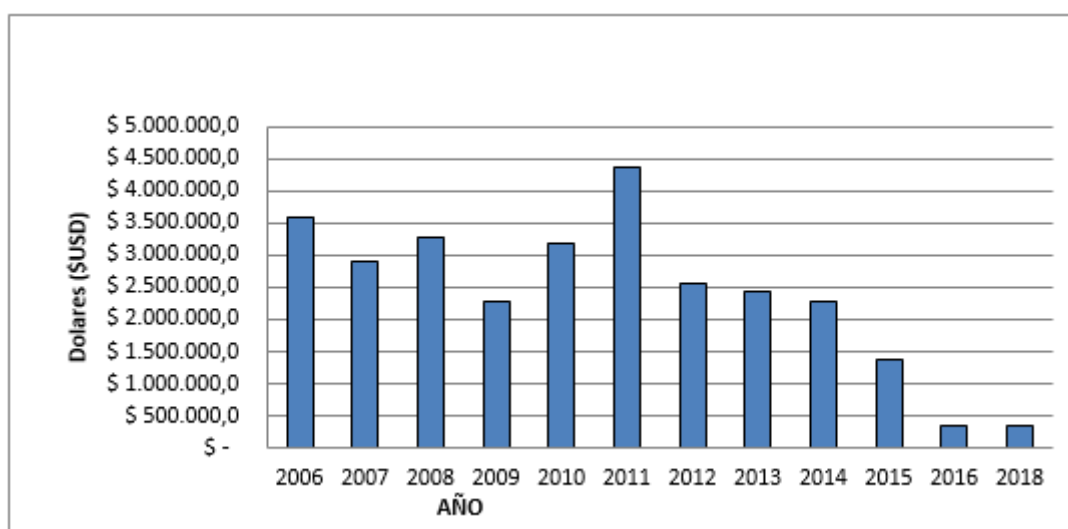


Figura 14. Pérdida de ingresos a consecuencia de producción con baja calidad.

Finalmente, en la tabla 15 se presenta un resumen de los principales indicadores de evaluación, donde se puede apreciar como desde las prácticas operacionales y sin inversión de capital se logró aumentar la rentabilidad económica de las unidades de polietileno de la refinería.

Tabla 15.

Indicadores de evaluación del procedimiento propuesto.

AÑO	ÍNDICES PRODUCCIÓN			ÍNDICES ECONÓMICOS			
	FACTOR DE CALIDAD	PRO.REAL	PROD. FE	PRECIO PRIME	PRECIO FE	TMR	INGRESO NO RECIBIDO

		TON/AÑO		COP/KG		USD	
2006	0.81	37326	7091.9	4,540.3	3,325.13	2,397.6	3,594,420.9
2007	0.83	42802	7276.3	4,140.0	3,316.36	2,076.2	2,886,508.6
2008	0.71	33122	9605.4	4,520.5	3,851.02	1,967.1	3,269,015.8
2009	0.69	29349	9098.2	3,554.1	3,048.26	2,026.0	2,271,774.5
2010	0.72	33787	9460.4	4,245.1	3,624.17	1,846.6	3,180,998.7
2011	0.62	29068	11045.8	4,637.3	3,925.54	1,797.6	4,373,294.8
2012	0.77	36886	8483.8	3,832.5	3,246.97	1,934.5	2,567,851.0
2013	0.81	35190	6686.1	4,354.4	3,671.23	1,872.1	2,439,841.5
2014	0.83	31020	4963.2	4,432.0	3,520.00	1,999.1	2,264,215.5
2015	0.81	44107	5292.8	4,523.0	3,812.00	2,742.2	1,372,317.1
2016	0.93	48755	3226.4	4,015.0	3,662.00	3,124.9	364,468.0
2017	0.94	53417	3205.0	4,015.0	3,662.00	3,124.9	362,049.5
2018	0.94	48600	2916.0	4,015.0	3,662.00	3,124.9	329,400.8

7. Conclusiones

El análisis FTIR-ATR realizado a las muestras de polímero (resina 640), revelaron el carácter oxidativo de la degradación al presentar bandas características de los grupos carbonilos entre las longitudes de onda 1713-1741 cm^{-1} cuya intensidad aumentaba con la coloración de la muestra. Por otra parte, el análisis TGA permitió inferir que en ambientes inertes (menor 5 ppm de oxígeno) no existe degradación térmica a las condiciones habituales de operación; así mismo, del análisis DSC se pudo deducir que mantener la temperatura inferior a los 100°F durante la preservación y alistamiento de las unidades permite disminuir considerablemente (más de 87 días) la degradación termo-oxidativa de la resina.

A partir del análisis de los datos históricos de las variables de operación y reporte de turnos, se lograron identificar malas prácticas operativas que favorecían la degradación termo-oxidativa del polímero, dentro de las cuales se destacan filtración de oxígeno en el gas de purga, altas

temperaturas con presencia de oxígeno a la salida y purga de las unidades, falta de análisis cromatógrafos que permitiera comprobar concentraciones menores a 5 ppmv de oxígeno de los sistemas y procesos de purgas.

Con base en la identificación de malas prácticas, fue posible establecer mejoras a los procedimientos de preservación y alistamiento con el fin de mitigar la degradación del polímero. Estas mejoras se basaron en evitar la interacción polímero, oxígeno y altas temperaturas, de las cuales destacan la hermeticidad de los equipos, inclusión de una etapa de enfriamiento previo a destapar o presionar los equipos, sello de los sistemas con etileno del proceso y procesos de purga en frío.

El análisis de los indicadores de proceso y económicos revelaron que los procedimientos propuestos aumentaron el factor de calidad de la producción de polietileno una vez implementadas, permitiendo reducir en un 82% las pérdidas económicas por concepto de producción fuera de especificación; aumentando así, la rentabilidad económica de las unidades de polietileno de la refinería de Barrancabermeja.

8. Recomendaciones

Se recomienda realizar y hacer seguimiento a través de la tendencia de presión (registro en la base de datos PI) y análisis cromatógrafos, al proceso de purga propuesto en la próxima parada de planta, con el fin de validar la efectividad del modelo y del procedimiento establecido.

Se recomienda hacer un análisis FTIR-ATR a una muestra de resina a concentraciones de oxígeno y temperatura habituales de preservación y alistamiento utilizando un horno de calentamiento con facilidad para inyección de nitrógeno del cabezal de la refinería de la GRB.

Se recomienda realizar el cambio de las válvulas bloque y Edward utilizadas durante la aplicación del SAS de los SE 2201, SE 2251, SR 2201, SR 2251, SE 2202 y SE 2252 para lograr una temperatura de estos equipos menor a 100°F (suspensión de vapor a camisas de calentamiento) y el ingreso de oxígeno al sistema.

Se recomienda la construcción de línea de proceso desde límites de la unidad para mantener los SE 2201, SE 2251, SE 2202 y SE 2252 presionados con gas etileno de alta pureza cuando se realice mantenimiento a los compresores SC 2201/2202/2203/2204/2251/2252/2253.

Realizar compra de balas metálicas y bolsas para toma de muestras en separadores de alta y baja presión al finalizar el proceso de purgas propias del Departamento de Petroquímica.

Referencias Bibliográficas

- Aranzazu Ríos, L., Cárdenas Muñoz, P., Garcia, G., Cárdenas Giraldo, J., Rojas González, A., & Carrero Mantilla, J. (2013). Modelos cinéticos de degradación térmica de polímeros: *Ingenierías Universidad de Medellín*.
- Albertsson, A.-C., & Karlsson, S. (1988). The three stages in degradation of polymers- Polyethylene as a model substance. *J Appl Polym Sci.*, 35, 1289-1302.
- Andrady, A. (2017). The plastic in microplastics: a review. *Mar. Pollut. Bull.*, 119(1), 12-22.
- ASTM . (s.f.). ASTM E1641: Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry Using the Ozawa/Flynn/Wall Method.
- ASTM. (1994). *ASTM D3895: Oxidative Induction Time of Polyolefins by DSC*. (Vol. 8).
- ASTM. (2013). ASTM E1252 - 98: Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis.
- ASTM. (s.f.). ASTM D3895: Standard Test Method for Oxidative-Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry.
- ASTM. (s.f.). ASTM E2402: Standard Test Method for Mass Loss and Residue Measurement Validation of Thermogravimetric Analyzers. 2017.
- Beltran, R. (2011). Estructura y propiedades de los polímeros. *Tecnologías de los polímeros.*, 120-123.
- Brancaa, C., Di Blasi, C., Galgonao, A., & Milellac, E. (2011). Thermal and kinetic characterization of a toughened epoxy resin reinforced with carbon fibers. *Thermochimica Acta* 517, 53-62.

- Brandon, J., Goldstein, M., & Ohman, M. (2016). Long-term aging and degradation of microplastic particles: comparing in situ oceanic and experimental weathering patterns. *Mar. Pollut. Bull.*, 110(1), 299-308.
- Budrugaec. (2005). Some methodological problems concerning the kinetic analysis of non-isothermal data for thermal and thermo-oxidative degradation of polymers and polymeric materials. *Polymer Degradation and Stability*, 265-273.
- Calister, W. (1995). *Introduccion a la ciencia e ingeniería de los materiales* . Reverte.
- Callister, W. (2000). *Introduccion a la ciencia e ingenieria de materiales*. Barcelona: Reverté .
- Camacho, W., & Karlsson, S. (2001). NIR, DSC, and FTIR as quantitative methods for compositional analysis of blends of polymers obtained from recycled mixed plastic waste. *Polym. Eng. Sci.*, 41(9), 1626-1635.
- Chang, R. (2006). *Principios Esenciales de Química General*. McGraw-Hill España.
- Chang, R. (20 de Octubre de 2016). Principios esenciales de Quimica. Obtenido de https://es.wikipedia.org/wiki/Energ%C3%ADa_de_activaci%C3%B3n
- Chen, L., Yamane, S., Hagihara, H., Kutsuna, S., & Uchimaru, T. (2016). Experimental and modeling approaches for the formation of hydroperoxide during the auto-oxidation of polymers: Thermal-oxidative degradation of polyethylene oxide. *Chemical physics Letters*, 83-89.
- Chiellini, E., Corti, A., & Swift, G. (2003). Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes. *Polymer Degradation and Stability*, 81(2), 341-351.
- Colin, X., Fayolle, B., Audouin, L., & Verdu, J. (2003). *Polym. Degradation Stab*, 80, 67-74.
- Crowl, D. A. (2003). *UNDERSTANDING EXPLOSIONS*. New York: American Institute of Chemical Engineers.

- Crowl, D., & Louvar, J. (s.f.). *Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications* .
Production Supervision: G & S Typesetters, Inc.
- Da Costa, J., Nunes, A., Santos, P., Girão, A., Duarte, A., & Rocha-Santos, T. (2018). Degradation of polyethylene microplastics in seawater: insights into the environmental degradation of polymers. *J. Environ. Sci. Health A*, 1-10.
- DeSain, J., Klippenstein, S., Miller, J., & Taatjes, C. (2003). *J. Phys. Chem. A*, 107, 4415-4427.
- Dintcheva, N., Al-Malaika, S., & La Mantia, F. (2009). Effect of extrusion and photo-oxidation on polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 94 , 1571–1588.
- Dixit, S. (2016). Thermal degradation of polyethylene waste and jute fiber in oxidative. *Fuel*, 368–375.
- Dümichen, E. B.-K., Braun, U., Bannick, C., Brand, K., Jekel, M., & Senz, R. (2015). Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method. *Water Res*, 85, 451-457.
- ECOPETROL. (2016). *Ecopetrol*. Recuperado el 14 de Octubre de 2016, de <http://www.ecopetrol.co/wps/portal/es/ecopetrol-web/productos-y-servicios/productos/petroquimicos-industriales/informacion-comercial>
- ECOPETROL S.A. (s.f.). ECOPETROL S.A. Sistema de información de laboratorio industrial (inspección de calidad (CDLAB GRB)). .
- Erceg, M., Kovacic, T., & Perinovic, S. (2008). Kinetic analysis of the non-isothermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) nanocomposites. *Thermochimica Acta* 476, 44-50.
- Estrucplan. (20 de Octubre de 2016). Obtenido de <http://quimica-explicada.blogspot.com.co/2010/12/la-entalpia.html>

- Gardette, M., Perthue, A., Gardette, J., Janecska, T., Földes, E., Pukánszky, B., & Therias, S. (2013). Photo-and thermal-oxidation of polyethylene: comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polym. Degrad. Stab.*, 98 (11), 2383-2390.
- Gewert, B., Plassmann, M., & MacLeod, M. (2015). Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 17(9), 1513-1521.
- GUERRA, N. (2009). Estudio de las Propiedades Mecánicas y Reológicas del Polietileno de Alta Densidad y Antioxidante en Base de Fosfitos Durante Cinco Ciclos de Inyección. *ESPOL*.
- Gugumus, F. (1989). Advances in Stabilization of Polyolefins. *Polymer*.
- Gugumus, F. (1995). Polymer Degradation and Stability. 50 , 101–116.
- Gugumus, F. (1998). Polymer Degradation and Stability. 60, 119–135.
- Gulmine, J. (2002). Polymer Testing. 21, 557-563.
- Gulmire, J., Janissek, P., Heise, H., & Akcelrud, L. (2003). Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polymer Degradation and Stability* 73, 385-397.
- Horun, S., Sebe, & O. (1983). Degradation and stabilization of polymers. *Editura Tehnică București*.
- Hussein, I. (2007). Rheological investigation of the influence of molecular structure on natural and accelerated UV degradation of linear low density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 92, 2026-2032.
- Jakubowicz, I., Yarahmadi, N., & Petersen, H. (2006). Evaluation of the rate of abiotic degradation of biodegradable polyethylene in various environments. *Polym. Degrad. Stab.*, 91(7), 1556-1562.
- Jeffery, P. (2001). Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative. *Macromol. Chem. Phys.*, 775-784.

- Krehula, L., Katancic, Z., Sirocic, A., & Hrnjak-Murguc, Z. (2014). Weathering of high-density polyethylene-wood plastic composites. *J. Wood Chem. Technol.*, 34 (1), 39-54.
- Kyomoto, M., Moro, T., Yamane, S., Takatori, Y., Tanaka, S., & Ishihara, K. (2017). A hydrated phospholipid polymer-grafted layer prevents lipid-related oxidative degradation of cross-linked polyethylene. *Biomaterials* 112 , 122-132.
- Liu, L., Su, D., Tang, Y., & Fang, G. (2016). Thermal conductivity enhancement of phase change materials: for thermal energy storage: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 62 , 305–317.
- Lund, D. (1983). Applications of differential scanning calorimetry in foods. *Physical properties of foods*, 125-155.
- Majewsky, M., Bitter, H., Eicheb, E., & Horn, H. (2016). Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC). *Science of The Total Environment*, 568, 507-511.
- Marcus, S. M. (2010). *ESTIMATION OF BIAS IN THE OXIDATIVE INDUCTION TIME MEASUREMENT BY PRESSURE DSC*. New Castle: TA Instruments, Inc.
- Morrison RT, B. R. (1998). *Quimica Organica*. Pearson Educacion.
- Murray, K., Kennedy, J., Mc Evoy, B., Ryan, D., Vrain, o., & Higginbotham, C. L. (2012). The effects of high energy electron beam irradiation on the thermal and structural properties of low density polyethylene. *Radiation Physics and Chemistry* 81, 62-966.
- Ohtake, Y., Kobayashi, T., Asabe, H., & Murakami, N. (1998). Studies on biodegradation of LDPE-observation of LDPE films scattered in agricultural fields or in garden soil. *Polym Degrad Stab*, 60, 79-84.

- Oluwoye, I., Altarawneh, M., & Gore, J. (2015). Oxidation of crystalline polyethylene. *Combustion and Flame*, 162(10), 3681-3690.
- Ortiz, O., & RWD. (2008). Manual de Descripción de los Procesos de la Unidad de Polietileno II. En *Manual de Descripción de los Procesos de la Unidad de Polietileno II*. Barrancabermeja: Ecopetrol.
- Peterson, J., Vyazovkin, S., & Wight, C. (2001). Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative. *Macromol Chem Phys*, 775-784.
- Rapra, S. (2010). *Carbon Hydrogen Type Polymers*. Technology Retrieve.
- Rendón, M. P. (2009). *Materiales Nanocompuestos Basados en Polietileno y Filosilicatos Laminares Obtenidos por Mezclado en Fundido. Estructura y Propiedades*. Castellon.
- Rosales, C. (2006). Influencia de la morfología sobre las propiedades mecánicas de nanocompuestos y mezclas de polímeros. *Revista latinoamericana de metalurgia y materiales*, 26, 3-19.
- Sadagat, S., Qazia, I., Arshada, M., Khana, Z., Voiceb, T., & Mehmooda, T. (s.f.). Photocatalytic degradation of low density polyethylene (LDPE) films using titania nanotubes.
- Salem, L. (2010). *Chem. Eng. Res.Des*, 88, 1599-1606.
- Selonke, M., Moreira, T., Schafranski, L., Bassani, A., Carvalho, B., Pinheiro, L., . . . Almeida, D. (2012). Influence of reprocessing in the formation of functional groups during low density polyethylene aging. *Polímeros*, 22(5), 491-496.
- Sepe, M. (2017). La importancia de la estabilidad oxidativa en las poliolefinas. *Plastic Technology*.
- Skoog, D., Holler, J., & Crouch, S. (2001). *principios de analisis instrumental*. Mexico.

- Sudhakar, M., Doble, M., Murthy, P., & Venkatesan, R. (2008). Marine microbe-mediated biodegradation of low-and high-density polyethylenes. *Int. Biodeter. Biodegr.*, 61(3), 203-213.
- Weiland, M., Daro, A., & David, C. (1995). Biodegradation of thermally oxidized polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.*, 48 (2), 275-289.
- Zhao, L., Guo, Z., Cao, Z., Zhang, T., & Fang, Z. ((2013)). Thermal and thermo-oxidative degradation of high density. *Polymer Degradation and Stability* 98 , 1953-1962.
- Zingg, J. (1998.). Degradation and effects of stabilizers on thermal stability. *Ciba Specialties Chemicals*.
- Zweifel, H. (1997). *Stabilization of Polymeric Materials* (Vol. 8). Berlin: Springer.

Apéndices

Apéndices A. Reconocimiento en la hoja de vida por parte de la vicepresidencia de Refinación y Procesos Industriales, porque el presente trabajo hizo parte de las iniciativas seleccionadas en los Premios Excelencia 2019.

**EDGAR JOSE PADILLA** ▾ Supervisor de Centro de control Remoto

Acciones Encabezado

INFORMACIÓN DE PERFIL - HOJA DE VIDA NOTAS DECLARACIÓN DE COMPENSACIÓN APROBACIONES (PROCESOS DE SELECCIÓN)

Reconocimientos

A la Excelencia Ecopetrol 2007

Tipo	De Presidencia
Descripción	Aporte al logro de nuestros objetivos empresariales
Otorgado por	Javier Genaro Gutierrez P.
Fecha	04 dic., 2007
Ciudad	-

Reconoce, Felicita y Agradece



**ADOLFO TOMAS HERNANDEZ**
Vicepresid Refinación y Procesos Industr
Gracias por incluir su iniciativa en los Premios Excelencia 2019.Felicitaciones por mostrar lo mejor del trabajo de su equipo, presentar nuevas formas de hacer las cosas, conectar equipos/personas, lograr resultados y responderle al país.
13 febrero 2019
Quitar insignia

Mostrar menos

Apéndice B. Reconocimiento a la EXCELENCIA, por parte de la gerencia técnica de la refinería, por aumentar el factor de calidad del producto al 94% a través de las prácticas operacionales propuestas en el presente trabajo.



21 / 28

Desarrollo y aplicación de prácticas operacionales en las unidades de Polietileno de la GRB basadas en el conocimiento profundo del mecanismo de termo oxidación

Por su creatividad y pasión por la excelencia en el estudio y desarrollo de un modelo matemático y práctica operacional novedoso y único en plantas de Polietileno para evitar la degradación de la resina LDP por el fenómeno de termo oxidación o degradación térmica y aumentar el factor de calidad del producto a niveles del 94%.



Apéndice C. Reconocimiento a los equipos de Excelencia GRB.



GRB al día

Martes, 26 de febrero de 2019

Indicadores económicos

Acción Ecopetrol 26/02/2019 \$3.225 • **ADR – Ecopetrol** 26/02/2019 US\$20,91 • **Crudo Brent** 26/02/2019 US\$65,53



Reconocimiento a los equipos de Excelencia GRB

La Gerencia Refinería Barrancabermeja reconoció a los equipos de las 27 iniciativas que participaron en los Premios Excelencia 2019. De las 27 iniciativas, nueve fueron seleccionadas como finalistas y concursarán con las de la Refinería de Cartagena en la categoría de Refinación. El ganador por esta categoría se conocerá el próximo 1 de marzo durante el Encuentro de Líderes 2019, en la ciudad de Bogotá.

Ver [aquí](#) la galería de reconocimientos.

Semana del 25 de febrero al 3 de marzo de 2019

Cumplamos nuestros compromisos y roles para garantizar una operación confiable, segura y estandarizada, con enfoque en los siguientes aspectos clave