

**PRODUCCIÓN DE NUEVAS RESINAS EN LAS PLANTAS POLIETILENO I/II DE
LA GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA**

ABEL FERNANDO CHÁVEZ PRENTT



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

**PRODUCCIÓN DE NUEVAS RESINAS EN LAS PLANTAS DE POLIETILENO I/II
DE LA GERENCIA REFINERIA BARRANCABERMEJA**

ABEL FERNANDO CHÁVEZ PRENTT

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

DIRECTOR:

GUSTAVO RAMIREZ CABALLERO

Ingeniero Químico, M. Sc., PhD.

CO-DIRECTOR

FABIAN EDUARDO GÓMEZ CABALLERO M. Sc.

Ingeniero de Proceso Senior

Gerencia Refinería de Barrancabermeja

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

DEDICATORIA

En primer lugar, doy gracias a Dios, por haberme dado fuerzas y valor para culminar esta etapa de mi vida profesional.

Agradezco también la confianza y el apoyo brindado por parte de mi esposa que ha sido mi baluarte junto con mis hijas.

A mi madre por ser mi pilar, que con su demostración de una madre ejemplar me ha enseñado a no rendirme ante nada.

En memoria a mi padre Abel por ser un ejemplo permanente de vida y a mi hijo Samuel que ambos desde el cielo me acompañan y me dan fuerzas para continuar y no desfallecer.

AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Petroquímica junto con todo el equipo de soporte de Ingeniería y operaciones que han hecho posible que pueda realizar este trabajo.

Al profesor Gustavo Ramírez por sus valiosas enseñanzas y dedicación en este proyecto.

A la coordinación de Laboratorio de la Refinería Barrancabermeja, en especial a la Química Luz Miryam Guerra y al Ingeniero Luis Basto por su apoyo desmedido en la ejecución de los análisis.

A la Universidad Industrial de Santander ser una guía en este proyecto de crecimiento personal y profesional.

Al ingeniero Fabián Gómez por la confianza y dedicación en la realización de este trabajo de aplicación.

Al grupo de Investigación en Polímeros (GIP) de la Universidad Industrial de Santander por su apoyo y soporte técnico y permanente para el desarrollo de este trabajo.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	18
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	21
2. OBJETIVOS.....	23
2.1 OBJETIVO GENERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
3. MARCO TEÓRICO	24
3.1 PETROQUÍMICA	24
3.2 DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO.....	25
3.2.1 Etapas del proceso.	25
3.2.2 Descripción de la unidad U-2200.....	27
3.3 MECANISMO DE REACCIÓN	29
3.4 RELACIÓN ENTRE LA ESTRUCTURA Y LAS PROPIEDADES.....	31
3.4.1 Distribución de peso molecular.....	31
3.5 SOFTWARE DE SIMULACIÓN ASPEN PLUS	34
3.6 MODELOS TERMODINÁMICOS.....	35
3.7 PRODUCTOS CON BASE EN EL POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD LDPE.	36
3.8 MERCADOS EN COLOMBIA	40
3.9 INCURSIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE LDPE CON RESIDUOS AGROINDUSTRIALES	41
4. METODOLOGÍA	45
4.1 SIMULACIÓN EN ESTADO ESTACIONARIO	46

4.1.1 Preliminares.....	46
4.1.2 Modelos termodinámicos.....	47
4.1.3 Carga y cinética.....	48
4.2 PROCEDIMIENTOS Y CORRIDAS EN PLANTA PARA LA PRODUCCIÓN DE RESINAS 683 A Y 656	50
4.3 EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LA PLANTA.....	50
4.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL DE LA MEZCLA DE BAGAZO DE HIGUERILLA Y RESINA DE ECOPETROL.....	51
4.4.1 Análisis DSC.....	51
4.4.2 Materiales.....	51
4.4.3 Preparación del material compuesto.....	51
4.4.4 Caracterización físico-química.....	52
4.4.5 Pruebas de degradación.....	52
5. SIMULACIÓN EN ESTADO ESTACIONARIO DE LA RESINA 641	54
5.1 ANÁLISIS DE DATOS CASO BASE (RESINA 641)	54
5.2 SIMULACIÓN EN ESTADO ESTACIONARIO (RESINA 641)	57
5.3 RESULTADOS EN EL REACTOR PARA RESINA 683 A y 656 EN BASE A LA SIMULACIÓN.....	61
6. EVALUACIÓN DE LAS CORRIDAS Y DESEMPEÑO DE LA PLANTA.....	63
6.1 AJUSTE A PROCEDIMIENTOS	63
6.2 RESINA 683 A	64
6.2.1 Carga y reciclo	64
6.2.2 Reactor.....	65
6.2.3 Desempeño de la resina producida	66
6.2.4 Desempeño energético.....	67
6.2.5 Desempeño de los intercambiadores de calor.....	67
6.2.6 Desempeño de los compresores.....	68
6.3 CORRIDA 656	69

6.3.1 Calidad de los productos.....	69
6.3.2 Desempeño de los principales equipos	70
7. EVALUACIÓN DE LA MEZCLA BAGAZO DE HIGUERILLA – RESINA SINTÉTICA	72
7.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	73
7.2 PRUEBA DE ENVEJECIMIENTO.....	74
7.3 PRUEBA DE DEGRADACIÓN.....	75
8. CONCLUSIONES	77
9. RECOMENDACIONES.....	79
CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80
BIBLIOGRAFIA	86
ANEXOS	89

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Árbol Petroquímico de la Gerencia Refinería de Barrancabermeja	24
Figura 2. Diagrama Grande de Control (DGC), Planta Polietileno I.....	26
Figura 3. Posibles aplicaciones del polietileno.....	37
Figura 4. Micrografía SEM de la mezcla 90/10 LDPE/CC.....	43
Figura 5. Diagrama Metodológico	45
Figura 6. Diagrama de fases para la mezcla etileno-polietileno en función de la presión y la temperatura	49
Figura 7. Datos históricos de planta del flujo de etileno comprendido entre septiembre y diciembre de 2017.....	54
Figura 8. Datos históricos flujo de carga, presión R2201 y flujo de reciclo en los escenarios III y IV	56
Figura 9. Producción de polietileno escenario III y IV.	57
Figura 10. a) Esquema de simulación en Aspen Plus, b) Comparación de modelos termodinámicos.....	58
Figura 11. Convergencia de la producción de polietileno	59
Figura 12. Distribución molecular de la resina 641.	60
Figura 13. Entorno de simulación de la planta Polietileno para la resina 641	61
Figura 14. Gráfica de la distribución de pesos moleculares.....	61
Figura 15. Flujo de reciclo en corrida 683 A	65
Figura 16. Perfiles de temperatura y presión del R-2201.....	66
Figura 17. Evolución del MI durante la corrida de abril de la resina 683 A.	67
Figura 18. Presión de descarga del compresor primario.	68
Figura 19. Matriz en estado gel. a) Matriz al 10%, b) matriz al 5%	72
Figura 20. Grados de película extruida, de izquierda a derecha: 683 A, 640, 656 y Tipo B.	74
Figura 21. Muestra de resina 5% w de bagazo de higuera en compostaje	75

Figura 22. Muestras de resina 5% w después de 24 horas. a) Muestras luego de la exposición en tierra. b) Muestra de mayor afectación.....76

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Mecanismo de reacción típico.....	29
Tabla 2. Influencia de las condiciones de operación en un reactor autoclave.	33
Tabla 3. Características principales de la resina Heavy Duty.	40
Tabla 4. Comparativa de los posibles mercados en Colombia para la incursión de resinas termoencogibles y para recubrimiento por extrusión.	41
Tabla 5. Comparativa entre datos históricos de dos escenarios.....	55
Tabla 6. Distribución de pesos moleculares para diferentes modelos termo dinámicos.	59
Tabla 7. Condiciones anticipadas para la producción de la resina 656 y 683 A. ...	63
Tabla 8. Especificaciones de calidad y resultados de la resina 683 A	67
Tabla 9. Especificaciones de la relación de compresión de los compresores Booster y Primario.....	68
Tabla 10. Especificaciones y calidad de la resina 656.....	69
Tabla 11. Relaciones de compresión del compresor Booster y primario	70
Tabla 12. Resumen de la densidad e índice de fusión para los dos ensayos.....	73

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Tecnología Autoclave en el mundo para el LDPE	89
Anexo B. Portafolio de productos de Ecopetrol S.A.....	90
Anexo C. Tecnología en el mundo de producción de biopolímeros	91
Anexo D. Constantes cinéticas del mecanismo de reacción.....	93
Anexo E. Perfiles de temperatura del reactor R-2201.....	94
Anexo F. Gráfica cuatro en uno para el flujo de carga.....	95
Anexo G. Composición de la carga de etileno al reactor	96
Anexo H. Matriz de datos para la sintonización del modelo a estado estacionario	97
Anexo I. Conversión simulada del reactor R-2201	98
Anexo J. Caracterización de la corriente de recicló U-2000	99
Anexo K. Análisis básicos de las resinas	100
Anexo L. Resumen de las tareas para la producción de la resina 683 A	101
Anexo M. Resumen de las tareas para la producción de resina 656.....	102

GLOSARIO

ADITIVOS: materiales que se mezclan con los polímeros para facilitar su procesamiento, a fin de darle las propiedades físicas y/o químicas requeridas en su aplicación final y para protegerlos de los efectos de los elementos climáticos. Puede decirse que: "polímeros + aditivos = plásticos".

CALIDAD: grado de adaptación de las propiedades de un producto a las necesidades del usuario. Las necesidades del usuario o cliente incluyen sus exigencias, preferencias y posibilidades de compra.

DPN: Número promedio de grado de polimerización

DPW: Peso promedio de grado de polimerización

EXTRUSIÓN: el principio básico involucra la aplicación de un material termoplástico sobre un sustrato en movimiento. Los productos terminados de las líneas de recubrimiento por extrusión cubren categorías de empaque tales como líquidos, empaques flexibles, empaques de cartón, empaques industriales o comerciales, productos industriales y sacos.

GRADO DE POLIMERIZACIÓN: n indica cuántas unidades repetitivas se encuentran en un polímero. Se suele indicar esta cantidad con una n al final de los corchetes que indican la unidad monomérica.

HEAVY DUTY: resinas poliméricas de baja densidad (LDPE) de uso pesado para extrusión de película de propiedades más exigentes.

ÍNDICE DE FLUIDEZ (Melt Index or Melt flow index): Este índice muestra la fluidez relativa de un polímero en la forma fundida. Se lo usa en control de producción como una evaluación de la masa molecular, ante las dificultades y el tiempo que implica una determinación del peso molecular de un polímero.

LCB: Número de cadenas largas en el polímero.

LLDPE: Polietileno lineal de baja densidad (Linear low-density polyethylene).

MWN: Peso molecular promedio en número del polímero.

MWW: Peso molecular promedio en peso del polímero.

OLIGÓMEROS: Polímeros formados por un pequeño número de unidades de peso molecular

PDI: Índice de polidispersidad. La polidispersidad representa el ancho de distribución completo del polímero.

SCB: Número de cadenas cortas en el polímero.

TERMOESTABLE: polímero que se solidifica o "fragua" de forma irreversible cuando se calienta. Esta propiedad está vinculada a menudo con reacciones de reticulación inducidas por el calor o la radiación.

TERMOPLÁSTICO: Un polímero que se ablanda cuando se expone al calor (la temperatura depende del tipo de plástico) y vuelve a su condición original cuando se enfría a temperatura ambiente.

TRANSFORMACIÓN: Proceso por el cual se transforman compuestos plásticos en artículos acabados o componentes de artículos acabados.

RESUMEN

TÍTULO: PRODUCCIÓN DE NUEVAS RESINAS EN LAS PLANTAS DE POLIETILENO I/II DE LA GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA*

AUTORES: ABEL FERNANDO CHÁVEZ PRENTT**

PALABRAS CLAVES: resina, LDPE, desempeño, simulación, Aspen Plus, higuierilla, degradación

DESCRIPCIÓN:

Este trabajo de aplicación está dividido en dos fases. En la primera se evaluó de manera general la producción de las resinas 683 A y 656 en la planta Polietileno I. En la segunda se realizó un ensayo experimental de la mezcla de resina 656 con bagazo de higuierilla.

Para el alcance de la fase I se realizaron dos instructivos operacionales PTQ-I-213 para la resina 683A y PTQ-I-221 para la resina 656 y una vez terminadas las corridas se evaluó el desempeño de la planta por sistemas (carga-reciclo, reactor, compresión y sistemas de transferencia de calor) resaltando la confiabilidad de una simulación en estado estacionario en el software Aspen Plus® para determinar las propiedades moleculares MWW, MWN y PDI en las diferentes corridas en el caso del reactor. El desempeño de la planta indicó la favorabilidad de reactivar resina 656 sin embargo la resina 683 A pese la cual tiene mayor salida desde el punto de vista de la demanda no logró los resultados esperados.

Para el alcance de la fase II, bagazo de higuierilla en una mezcla con resina 656 al 5 y 10% se logró una película extruida a la cual se determinó el índice de fluidez y la densidad. Así mismo, la mezcla obtenida se enterró a una profundidad de 30 cm durante 20 días y se evaluó la pérdida en masa del ensayo propuesto

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Maestría en Ingeniería Química. Director Gustavo Ramírez Caballero Ingeniero Químico, M. Sc., PhD.

ABSTRACT

TITLE: PRODUCTION OF NEW RESINS IN THE POLYETHYLENE PLANTS I / II OF THE BARRANCABERMEJA REFINERY MANAGEMENT*

AUTHORS: ABEL FERNANDO CHÁVEZ PRENTT**

KEYWORDS: resin, LDPE, performance, simulation, Aspen Plus, castor, degradation

DESCRIPTION:

This application work is divided into two phases. In the first, the production of resins 683 A and 656 in the Polyethylene I plant was evaluated in a general way. In the second one, an experimental test of the mixture of resin 656 with castor bean bagasse was carried out.

For the scope of phase, I, two operational instructions PTQ-I-213 for resin 683A and PTQ-I-221 for resin 656 were made and once the runs were completed the performance of the plant was evaluated by systems (load-recycle, reactor, compression and heat transfer systems) highlighting the reliability of a steady state simulation in the Aspen Plus® software to determine the molecular properties MWW, MWN and PDI in the different runs in the case of the reactor.

The performance of the plant indicated the favorability of reactivation resin 656, however resin 683 A, although it has a higher output from the point of view of demand, did not achieve the expected results.

For the scope of phase II, castor bean bagasse in a mixture with 656 resin at 5 and 10%, an extruded film was obtained at which the flow index and the density were determined. Likewise, the mixture obtained was buried at a depth of 30 cm for 20 days and the mass loss of the proposed test was evaluated.

*Wok degree

**Physicochemical Engineering Department. Chemical Engineering School. Master's Degree in Chemical Engineering. Advisor: Gustavo Ramírez Caballero Ingeniero Químico, M. Sc., PhD.

INTRODUCCIÓN

La volatilidad de los mercados, los cambios tecnológicos en las industrias y las regulaciones ambientales en materia de disposición final de residuos sólidos; en las últimas décadas ha sido un tema preponderante para el sector de los plásticos. Por el lado del procesamiento se buscan resinas que se acoplen a las necesidades del mercado y a la tecnología existente o en desarrollo y por el lado ambiental se busca disminuir el impacto ocasionado por la estabilidad de los polímeros a los agentes de degradación.

Ecopetrol S.A, produce polietileno de baja densidad (LDPE) en dos reactores autoclave en el Complejo Refinería de Barrancabermeja, y es el único productor nacional de este tipo de polímero. El 95% de su producción anual se compone de Polifen 641 el cual tiene un índice de fluidez de 2 g/10 min y el otro 5% denominado Polifen 640 con un índice similar. Estas resinas son representativas en el mercado por sus excelentes propiedades mecánicas y ópticas para aplicaciones de extrusión e inyección. A su vez, existen en el mercado tipos de resinas con un índice de fluidez entre 0,3 a 0,8 g/10 min y otras más blandas con índices de 4-5 g/10 min que de acuerdo a Gerencia de Petroquímicos tiene un valor diferencial de 100 \$USD/ton respecto a la 641. Esta diferencia en precios representa para Ecopetrol S.A una oportunidad de negocio reactivando las resinas Polifen 683 A y Polifen 656 que poseen estas características reológicas.

Dow Chemical como licenciataria de las tecnologías autoclave instaladas en la GRB indica la posibilidad de producir estas resinas en la planta Polietileno I, por lo tanto, se realizarán dos corridas de evaluación en el mes de enero para la 656 y abril de 2017 para la resina 683 A y un objetivo paralelo de evaluar la mezcla Polifen 656 con bagazo de higuera como alternativa de biodegradación.

El siguiente trabajo de aplicación se realizó por el interés de determinar si la planta polietileno I tiene la capacidad de producir resinas de este grado comercial y si existe la posibilidad de adicionar material biológico (bagazo de higuera) a un tipo de resina, en este caso el grado Polifen 656 reduciendo el tiempo de degradación que de acuerdo a literatura es superior a 500 años.

La preparación para estas corridas implicó el trabajo en equipo del departamento de petroquímica, una primera fase consistió en la elaboración de procedimientos y la definición de las condiciones anticipas para la producción, seguido del entrenamiento del personal y finaliza con el análisis del desempeño de la planta. Este desempeño se valoró con respecto a la POLIFEN 641 por ser la de mayor producción, analizando la planta por sistemas: reacción-separación, compresión, transferencia de calor y reciclo-carga y como herramienta de análisis el software *Aspen Plus®*.

La parte experimental de la mezcla degradable se realizó en una extrusora de doble husillo y posteriormente se realizaron ensayos para determinar el índice de fluidez, flotabilidad y densidad del compuesto

Los dos temas propuestos están organizados de la siguiente manera:

En el **numeral 3** se describe el marco teórico especificando la descripción de la unidad U-2200, el mecanismo de reacción, la utilidad de software comercial en el análisis de procesos y mercados en Colombia; en el **numeral 4** se desarrolla la metodología utilizada para alcanzar los objetivos propuestos.

En el **numeral 5** se analizan los datos de una corrida 641 la cual es modelo para el desarrollo de una simulación en estado estacionario en el *software Aspen Plus 9.0®*, se valida el modelo termodinámico y la convergencia a diferentes corridas.

En el **numeral 6** se evalúa el desempeño de la planta para producir grados 683 A y 656 junto con la calidad de los productos obtenidos durante la corrida y los procedimientos que corresponde a su fabricación. De las cuales se reporta baja calidad de la resina 683 A contraria a la 656 que se destacó por su desempeño, facilidad operativa y calidad.

El documento finaliza con la evaluación de la mezcla de bagazo de higuera – resina 656 en el **numeral 7**, que luego de ciertos ensayos experimentales demuestra buen comportamiento a la degradación en tiempos cortos de prueba (20 días).

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Desde su instalación y puesta en marcha, mediante la patente de Dow Chemical, las plantas de polietileno I y II, producen resinas Polifen 640/641 con índices de fluidez de 2 g/10min. El licenciatario indica la posibilidad de producir otros tipos de resinas con índices 0,3 a 0,8 g/10 min denominadas películas termoencogibles y 4-5 g/10 min que pertenecen a las llamadas extensibles. En el mundo compañías como Braskem, Sasol, Lotene, Repsol, Exxon Mobil, Lapolene son referentes de producción de resinas de bajo índice de fluidez el cual oscila entre 0,23 a 0,35 (Anexo A), también comparten un segmento amplio en las industrias las resinas de 4-5 g/10 min.

De acuerdo al manual de operaciones de la planta polietileno I/II [1] se puede producir resinas Polifen de grados 640/641, 683, 683A y 656; éstas tres últimas solo se pueden producir en la planta Polietileno I, debido a que la planta Poli II está limitada a un solo compresor secundario C-2253 que maneja un flujo constante y para una eventual corrida se requiere operar flujos inferiores al 100% de carga por las condiciones operativas en la extrusión. En polietileno I es posible hacer este tipo de corridas debido a que cuenta con dos compresores secundarios C-2203 y C-2204, tal que en el momento en que se requiera menor flujo se saca de operación uno de estos equipos y la planta queda operando a media carga.

A nivel de mercado y de acuerdo Gerencia de Petroquímicos al producir estas resinas el negocio de polietileno obtendría beneficios entre \$33000 a \$53000 USD/año para un estimado de producción de 13000 Ton/año. A su vez, para un periodo de 5 años un VPN de \$1.900.000 USD suponiendo la producción de un solo mes, idea que nos ubica como compañía en una posición retadora y de incursión de nuevos mercados aprovechando la capacidad instalada.

Estas posibles ganancias permiten justificar la premisa de diversificar el portafolio de productos Polifen a través de estrategias de producción ofertando al mercado resinas de interés comercial a clientes transformadores de esta materia prima.

Finalmente, dada la volatilidad de los mercados (innovación-disminución de costos-rentabilidad del negocio) y la preocupación ambiental de la sociedad moderna sobre el destino final de los residuos de los materiales sintéticos, se propone un ensayo tipo incursión de mezclas poliméricas entre LDPE y material biológico (residuos de la transformación del bagazo de higuera) aprovechando las bondades de este residuo agroindustrial.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Definir las condiciones operativas y realizar una corrida de evaluación en planta para la producción de resinas 683 A y 656 en la planta polietileno I/II de la GRB cumpliendo con los parámetros de seguridad de proceso y calidad de productos exigidos para su comercialización.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

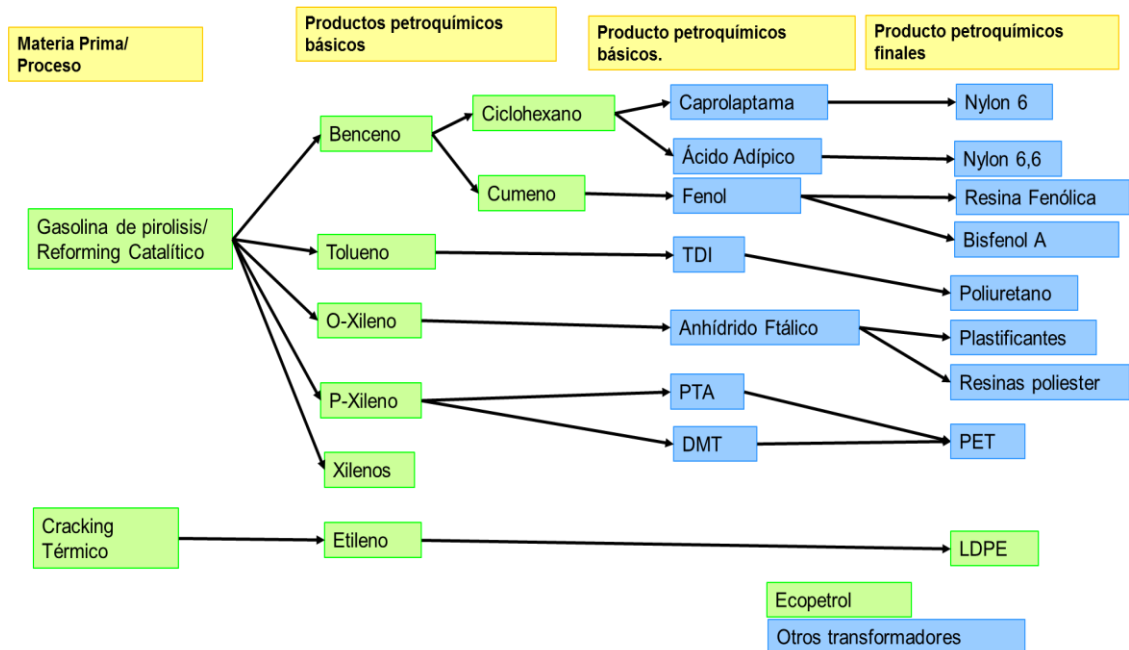
- Realizar la evaluación de desempeño de los principales equipos y sistemas con las nuevas resinas a producir.
- Definir las condiciones anticipadas y ajustar procedimientos existentes para la reactivación de resinas 656 y 683 A de polietileno siguiendo el modelo de Disciplina Operativa (Disponibilidad, Calidad, Comunicación y Cumplimiento de los procedimientos) para asegurar el desarrollo adecuado de los procesos y el aprendizaje colectivo de la organización.
- Evaluar el desempeño de las nuevas resinas producidas y su comportamiento en las variables claves finales controladas por el transformador de plásticos.
- Realizar un ensayo experimental sobre el mezclado de bagazo de higuera con la resina sintética producida en las plantas de polietileno para incursionar en los compuestos biodegradables.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 PETROQUÍMICA

En Colombia la petroquímica nace desde la instalación y puesta en marcha de planta Polietileno I en 1973, la planta Polietileno II en 1981 y el proyecto de la planta de aromáticos en la década de los 70. A la fecha la Refinería de Barrancabermeja convierte los cortes líquidos de hidrocarburo (naftas) en productos petroquímicos intermedios que se resumen en la producción de benceno, tolueno, O-Xileno, aromáticos pesados (C9+), Cumenos y no aromáticos y por otro lado el gas etileno en polietileno de baja densidad (LDPE) como se indica en la figura 1, que en conjunto componen parte gran parte de los petroquímicos producidos en el país [2].

Figura 1. Árbol Petroquímico de la Gerencia Refinería de Barrancabermeja



Las plantas de polietileno I y II de la Gerencia Refinería de Barrancabermeja son patentes tecnológicas de la compañía DOW CHEMICAL. En el año 1970 Polietileno

I perteneció a Policolsa cuyos accionistas eran DOW, Ecopetrol y el Fondo de empleados de Ecopetrol. En 1980 fue re expandida a tres zonas y a partir de 1995 pasó a ser 100% propiedad de Ecopetrol, finalmente para junio de 1980 se pone en marcha la planta polietileno II. [3]

Esta tecnología para producir polietileno de baja densidad (LDPE) ha sido probada y desarrollada alrededor del mundo para tamaños de reactores autoclave similares que funcionan satisfactoriamente para capacidades de hasta 90 MMlb/año [4].

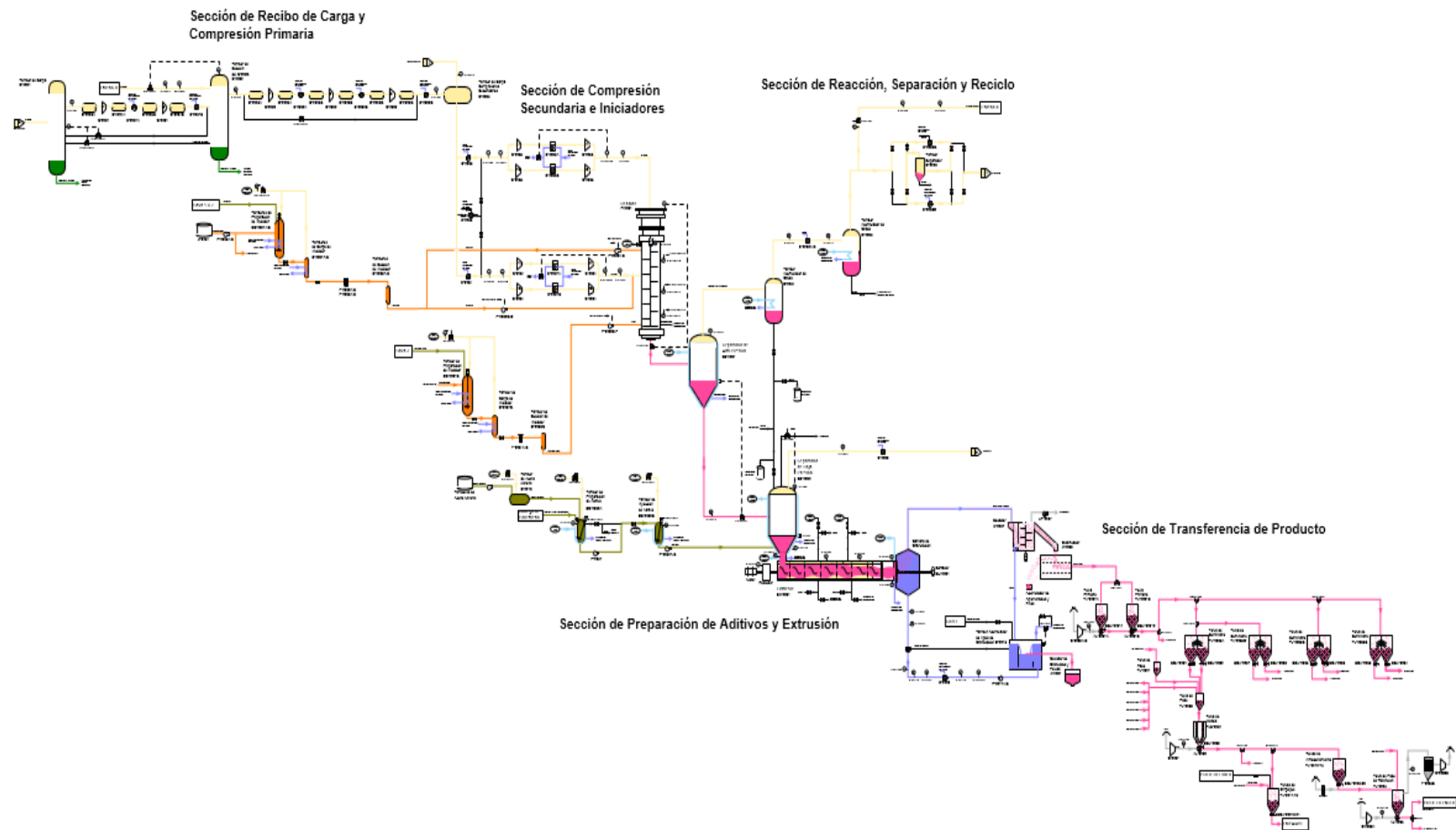
3.2 DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO.

El diagrama general de la planta Polietileno I, se visualiza en la Figura 2 y puede usarse para la discusión general del proceso [3].

3.2.1 Etapas del proceso. La producción de polietileno consta de procesos unitarios, que combinados logran la conversión del etileno gaseoso en resina de polietileno en forma de pellets. Se mencionan 5 secciones:

1. Compresión primaria.
2. Compresión Secundaria e Iniciadores.
3. Reacción, Separación y Reciclo.
4. Preparación de Aditivos y Extrusión.
5. Transferencia de Producto.

Figura 2. Diagrama Grande de Control (DGC), Planta Polietileno I.



Fuente: Ecopetrol [5]

3.2.2 Descripción de la unidad U-2200. El Polietileno de baja densidad (LDPE), se produce por polimerización de Etileno gaseoso a alta presión, el cual es suministrado desde la Planta de Etileno II a una presión de 200 psig y temperatura ambiente (92°F a 110°F) [2].

La corriente de carga se mezcla en el drum D-2202 con el gas de reciclo de baja presión que no ha reaccionado y ha sido previamente comprimido por el compresor reforzador C-2201. Este flujo pasa al compresor primario C-2202 presionando el etileno hasta 3043 psig y su descarga se mezcla con el gas de reciclo de alta presión que no ha reaccionado. El efluente mezclado se enfría en los intercambiadores E-2203, E-2204 y E-2205 para ir a la succión de los compresores de alta presión C-2203 y C-2204, que presionan y descargan el gas etileno hasta una presión de 16500 a 19500 psig en el reactor R-2201. [2]

La reacción de polimerización tiene lugar a condiciones estrictamente controladas de temperatura y presión. De acuerdo al tipo de resina en producción, la presión varía de 16.500 a 19.500 psig, y la temperatura de 350 a 515°F [2]. Se adicionan peróxidos orgánicos (con ciclohexano como vehículo) al reactor en tres zonas diferentes cima, medio y fondo con el objetivo de iniciar la reacción de polimerización, y así mismo controlar su temperatura [2].

Aproximadamente entre un 11 a 16% del etileno que entra al reactor se convierte en polietileno, el restante se separa del polímero fundido en dos etapas disminuyendo su presión: la primera se efectúa en el separador de alta presión SE-2201, el cual opera a una presión cercana a 3.150 psig. La segunda en el separador de baja SE-2202 que opera a 4 psig, y retira el etileno remanente que a su vez se une con el gas de baja presión proveniente del sistema de escape de los collarines de los compresores de alta y fugas de las cámaras de sello del compresor reforzador y primario para ser manejado por el compresor reforzador y descargado al tambor de succión D-2202 del compresor primario. Los polímeros de bajo peso

molecular (grasa) se separan del etileno en los precipitadores D-2205 y D-2204 (reciclo de alta) y se pueden enviar al separador de baja presión o retirar en tambores [2]

Para prevenir la concentración de impureza tales como metano, etano, propileno, inertes, etc., las cuales se incrementan durante la recirculación del etileno o se forman durante la reacción, se envía como gas a purificación a la planta de Etileno II proveniente del sistema de reciclo de alta presión [2].

El polietileno fundido (4.7 psig y 450 °F), que proviene del separador de baja presión SE-2202, es conducido al extrusor primario EX-2201 en donde es forzado a través de un tornillo, actuado por un motor de velocidad variable, hacia una platina perforada (dado) para crear la forma deseada; luego de su moldeado se solidifica y se corta en el tamaño requerido para formar los pellets, producto final del sistema de extrusión primaria. Dependiendo del tipo de resina a elaborar, se adiciona al separador SE-2201 unos aditivos antes del proceso de extrusión, para darle al producto final propiedades adicionales especiales [2].

Un sistema cerrado de agua de enfriamiento (agua de pelletización o granulación) se utiliza para enfriar y solidificar los gránulos de polietileno formados en la cámara de corte del extrusor, así como para transportarlos de la cámara al secador centrífugo X-2207. De este secador, los pellets se transfieren por gravedad al clasificador de granos X-2208 en el cual se divide el producto en especificación y el de fuera de especificación (finos y aglomerados); el agua resultante del secador centrífugo se retorna al tambor acumulador de agua de granulación D-2215 y de este se transfiere el agua nuevamente a la cámara de corte del extrusor con las bombas P-2217A/B, previo enfriamiento en el enfriador E-2220 [2].

Después de secados, clasificados y pesados, los gránulos en especificación caen por gravedad a las tolvas de chequeo horario. De estas tolvas los gránulos pasan al

sistema de transferencia de materiales, el cual consiste en una serie de sopladores de aire de transferencia y de tolvas de suministro, mezclado por gravedad, tolvas de almacenamiento y la empacadora o transferencia a Polietileno II [2].

3.3 MECANISMO DE REACCIÓN

El polietileno es producido por la combinación de moléculas sencillas de etileno en cadenas largas, lo cual es posible debido a la naturaleza insaturada de dicha molécula. El doble enlace del etileno puede producir varias reacciones, entre las cuales se encuentra la reacción de moléculas de etileno entre sí para formar el LDPE. Para procesos de alta presión en los cuales se produce LDPE la activación de la polimerización es conocida como polimerización de radicales libres en donde el doble enlace es abierto por un electrón libre activado por el radical que proviene de la descomposición térmica de un peróxido o un iniciador similar [6]. De esta manera el doble enlace del etileno puede abrirse y los electrones impares resultantes, hacer parejas con los electrones impares libres de otras moléculas de etileno. Un mecanismo típico de la reacción de polimerización se muestra en la tabla 1 [7].

Tabla 1. Mecanismo de reacción típico

I	$\xrightarrow{k_d}$	$2 \cdot R$	Iniciación de la descomposición del iniciador
$R_j + M_i$	$\xrightarrow{k_i}$	$R_j(r)$	Iniciación de la cadena
$R_j(r) + M_i$	$\xrightarrow{k_{p_{ji}}}$	$R_j(r + 1)$	Propagación del polímero
$R_j(r) + M_i$	$\xrightarrow{k_{fm_{ji}}}$	$R_j^{\cdot}(r) + P(r)$	Transferencia monómero
$R_j(r) + TS$	$\xrightarrow{k_{fts_j}}$	$TS^* + P(r)$	Transferencia modificación
$R_j(r) + TS$	$\xrightarrow{k_{pts_j}}$	$R(r + 1)_{cad.corta}$	Modificador incorporado cadena corta
$R_j(r) + P_i(s)$	$\xrightarrow{k_{fp_{ji}}}$	$R_i^{\cdot}(s) + P(r)$	Transferencia de polímero
$R_j(r)$	$\xrightarrow{k_{b_{ji}}}$	$R_i^{\cdot}(r)$	Backiting (ramificación de cadena corta)
$R_j(r)$	$\xrightarrow{k_{\beta}}$	$P^{\cdot}(r - 1) + R_j(1)$	B-Escisión de radicales terminales
$R_i(r) + R_i(s)$	$\xrightarrow{k_{tc_{ij}}}$	$P(r + s)$	Terminación por combinación
$R_i(r) + R_i(s)$	$\xrightarrow{k_{td_{ij}}}$	$P^{\cdot}(r) + P(s)$	Terminación por desproporción

Fuente: Ghiass (2003) [8].

Para reactores autoclave existen extensos mecanismos de reacción y cinética de polimerización por radicales libres reportados en la literatura [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15] [8], [16]. Hasta la fecha, no se fija ningún mecanismo en las diversas literaturas publicadas, debido a que no existe un acuerdo mutuo entre los autores que fije un único mecanismo, hay más de 10 mecanismos de reacción (además de la reacción principal) disponibles en las literaturas en las que el investigador está abierto a incluir o excluir en su modelo. Las únicas reacciones que son aceptadas por todos los autores son la iniciación, propagación y terminación [17].

La importancia del mecanismo de reacción se da por el efecto significativo de los perfiles de temperatura y presión a las propiedades moleculares del polímero [18]. En la **iniciación** se da la generación de dos radicales libres que se unen (Tabla 1), a los radicales de la iniciación térmica del monómero (M) generan radicales libres cuando la temperatura del reactor alcanza los niveles apropiados dando paso a la propagación del polímero (mecanismo de iniciación de peróxido es aceptado entre los investigadores en este campo) [17]. El mecanismo continúa con la reacción de **propagación** donde la cadena molecular comienza su crecimiento hasta convertirse en una macromolécula, esta reacción es sensible a los cambios de temperatura tal que aumentos en la temperatura promueven la reacción, disminuyen el peso molecular y aumentan el índice de fluidez del polímero. En la **terminación** suceden dos fenómenos **terminación por combinación** en la finalizan la reacción de polimerización cuando dos electrones no apareados de dos cadenas diferentes en crecimiento se encuentran permitiendo su acople y el otro tipo de terminación se da por **desproporción** en el cual el electrón desapareado de una de las dos cadenas poliméricas encuentra un electrón en el enlace carbono-hidrógeno del átomo de carbono vecino llevando consigo el átomo de hidrógeno al carbono radical, la cadena sin el átomo de hidrógeno completa el octeto finalizando la molécula.

Otras reacciones son:

- a. Transferencias de **cadena**: en las cuales no se afectan el número de radicales libres, el radical es susceptible a unirse al solvente, monómero, iniciador, agente de transferencia y generalmente los radicales de transferencia reaccionan con el monómero generando un radical polimérico destacando los siguientes dos fenómenos principalmente: la transferencia a moléculas pequeñas reduce el peso molecular y segundo la transferencia del monómero controla la distribución de peso generando dobles enlaces terminales al radical propagante.
- b. Transferencia **Backiting**: explica las ramas de cadena corta (SCB) encontradas en el polietileno esas ramas consisten en unidades de 2 y 4 carbono (dentro de los límites de detección)
- c. **Escisión β** en la cual se genera un radical que será de baja longitud si la escisión se produce luego del Backiting [8].

3.4 RELACIÓN ENTRE LA ESTRUCTURA Y LAS PROPIEDADES

Tres propiedades moleculares básicas densidad, peso molecular promedio y distribución de peso molecular son las que afectan la mayoría de las propiedades esenciales en el uso de polietileno de para obtener productos de buena calidad. [6]

3.4.1 Distribución de peso molecular. Las propiedades (físicas, químicas, mecánicas, reológicas, etc.) de los polietilenos de baja densidad están estrechamente relacionados con su estructura molecular es decir distribución molecular en peso **MWD**, distribución de la composición del copolímero **CCD**, distribución de ramificación de cadena larga **LCBD** y distribución de ramificación de cadena corta **SCBD**, lo que supone un conocimiento completo de la cinética de la polimerización y la disponibilidad de modelos matemáticos avanzados para cuantificar estos efectos de proceso operativo sobre las propiedades moleculares del polímero [19]. Métodos experimentales como la cromatografía de exclusión de tamaños (*Size exclusion chromatography*) para la determinación de pesos

moleculares en línea con un detector *MALLS (Multi Angle Laser Light Scattering)* han permitido el desarrollo de la simulación del proceso de polimerización por autoclave permitiendo la comparación de los resultados medidos con simulaciones computacionales [20].

Los polietilenos de baja densidad en autoclave se caracterizan por su distribución de pesos amplia, alto grado de ramificaciones de cadenas largas LCB comparadas con las cadenas cortas SCB. En el caso de la polimerización con autoclave el control del peso molecular puede realizarse mediante el ajuste de presión y temperatura de reacción o por la adición de agentes de transferencia de cadena [19].

En el ámbito comercial estas propiedades se encuentran inmersas para cada tipo de uso que va a tener al final de la cadena de consumo, es así la importancia de clasificarlas de acuerdo a la magnitud de su uso. En la mayoría de los países hay reglamentaciones y es obligación del usuario estar al tanto de ellas y cumplirlas [21]. La distribución de pesos moleculares da una idea general sobre la producción de las cadenas moleculares grandes, medianas o pequeñas de la resina. La distribución de peso molecular se considera estrecha si la resina está formada por cadenas de un largo cercano al promedio, y se considera amplia si la resina está formada por cadenas de longitud muy variada [2].

La distribución del peso molecular de un polímero se puede caracterizar por el peso molecular promedio en número (MWN), peso molecular promedio en peso (MWW) y polidispersidad (PDI) las cuales son fundamentales debido a que determinan las propiedades del polímero y, por lo tanto, sus aplicaciones. Un polímero ideal contiene solo un tipo de polímero con la misma arquitectura, microestructura y longitud de cadena que se muestra para la composición de la cadena de polímero [18].

Cualitativamente aumentos de temperatura ocasionan aumento en las ramificaciones cortas y largas, aumento del índice de fluidez, aumento de la conversión, disminución en la densidad, pérdida de propiedades ópticas y de manera análoga el aumento de la presión aumenta el peso molecular, disminuyen las cadenas cortas y largas como se detalla en la tabla 2.

Tabla 2. Influencia de las condiciones de operación en un reactor autoclave.

Condición de operación	Peso molecular	SCB (Ramificación cadena corta)	LCB (Ramificación cadena larga)	
Aumentar temperatura	↓↓	↑↑	↑↑	
Aumentar presión	↑	↓	↓	
Condición de operación	Productividad	Índice de fluidez	Densidad	Propiedades ópticas
Aumentar la temperatura	↑↑	↑↑	↓↓	↓

Fuente. Arkema (2012)

Densidad: Los polietilenos más densos son lógicamente más pesados, el LDPE tiene una densidad comprendida entre 0,910-0,925 g/cm³. Dos regiones características permiten establecer el efecto de la densidad sobre las propiedades mecánicas finales: polietilenos con densidad entre 0,915-0,924 g/cm³ poseen resistencia a la tracción, elongación, contracción, impacto, fragilidad a bajas temperaturas y al cuarteo bajo tensiones ambientales máximas. Polietilenos de densidad 0,924 g/cm³ poseen características como resistencia a desgarradura máxima, rigidez e impermeabilidad, transparencia, resistencia a la adherencia, brillo, ausencia de opacidad y resistencia a la absorción de grasas y aceites elevadas [6]

Peso molecular promedio: Cada resina de polietileno consiste en una mezcla de cadenas cortas y largas, esto es moléculas de alto y bajo peso molecular. El promedio de estos pesos moleculares es la segunda propiedad molecular básica. Dentro de ciertas limitaciones el peso molecular promedio es inversamente

proporcional al índice de fusión, es decir si el peso molecular promedio aumenta, el índice de fusión disminuye y viceversa [6].

El **índice de fluidez** describe la fluencia de una resina de polietileno a una determinada temperatura y a una determinada presión. Si el índice de fusión de una resina es bajo, su viscosidad es elevada y viceversa, siendo **viscosidad de fusión** la resistencia de la resina fundida a fluir durante la formación de película, tubería o recipientes. Por lo tanto, las resinas de mayor índice de fusión fluyen más fácilmente en el estado de fusión que aquellas con menor índice. La fluencia del polietileno fundido es afectada por condiciones de procesado tales como presión, temperatura, y estas condiciones pueden variar extensamente. El índice de fusión debe ser utilizado juntamente con otras normas para describir la fluencia y otras propiedades de las resinas [6]. En lugar del índice de fusión, los moldeadores por inyección se refieren a resinas de PE de mediana, alta o muy alta fluencia. Los moldeadores por extrusión se referirán a polímeros de baja, mediana o alta velocidad de extrusión.

Generalmente las resinas de polietileno más indicadas para aplicaciones tales como extrusión de película, y soplado de botellas deben tener un peso molecular promedio un tanto mayor que aquellas resinas indicadas para otras aplicaciones, tales como moldeo por inyección. [2]

3.5 SOFTWARE DE SIMULACIÓN ASPEN PLUS

Son múltiples los softwares disponibles para uso industrial que se utilizan en proyectos relacionados con la ingeniería de proceso, y parten de una variada oferta de licencias para su uso. Entre ellos, se destaca *Ascend, Aspen Hysys, Aspen Plus, Chemcad, Coco Simulator, Design II, Dymola, SimSci-Esscor Dynsim, Emso, GIBBSim, gPROM, OpenModelica, Petro-SIM, SimSci-Esscor Pro/II, ProMax, SysCA, UniSim Design y VMGSim*, entre otros [22].

AspenTech® oferta una *suite* de programas encaminados a la simulación de procesos, destacando entre ellos *Aspen Plus* y *Hysys*. *Aspen Plus*® permite modelar tanto en estado estacionario como en régimen dinámico partiendo de una vasta oferta de modelos termodinámicos, modelado de sólidos, líquidos y mezclas gaseosas que permiten la obtención de un modelo más realista de los procesos industriales [23]. Este software a su vez, está integrado por paquetes de simuladores tales como *Aspen Polymers* el cual es tecnología líder en el mercado para diseño y optimización de proceso de manufactura de polímeros. [22]

La promesa de valor de *Aspen Polymers* consisten en que es posible predecir la caracterización de polímeros para rastrear la evolución de distribución de peso molecular para la mayoría de polímeros y oligómeros y la estimación de propiedades físicas basada en modelos de coeficientes de actividad de última generación y ecuaciones de estado para el equilibrio de fase para la mayoría de polímeros [24].

3.6 MODELOS TERMODINÁMICOS

La casa comercial *Aspen Tech®*, dispone de paquetes termodinámicos para la estimación de las propiedades de mezcla de polietileno-etileno en solución como sigue:

1. POLYFH- Método de propiedad Flory-Huggins
2. POLYNRTL- Método de propiedad de dos líquidos no aleatorio
3. POLYUF-UNIFAC – Método de propiedad UNIFAC
4. POLYUFV-UNIFAC- Método de propiedad de volumen libre
5. POLYSL-Método de propiedad ecuación de estado Sánchez - Lacombe
6. POLYSRK- Método de propiedad ecuación de Soave-Redlich-Kwong para polímeros
7. POLYSAFT-SATF EOS-Método de propiedad SAF

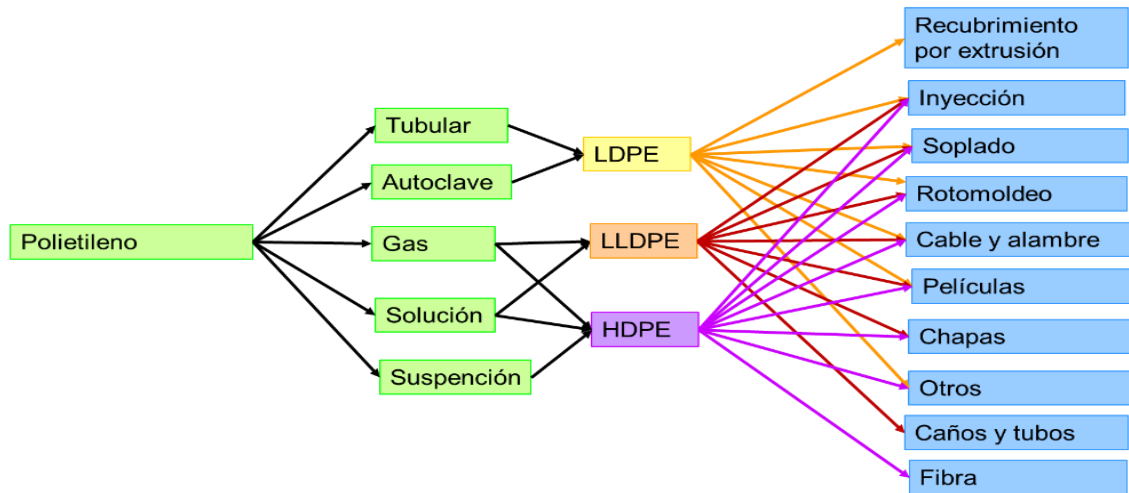
De estos modelos, los que predicen coeficientes de actividad como Flory-Huggins, NRTL y UNIFAC se usan ampliamente en la industria principalmente por su simplicidad. Sin embargo, sufren varias deficiencias: 1) son aplicables solo a soluciones líquidas incompresibles, ya que suponen que no hay exceso de volumen de mezcla y 2) no predicen el comportamiento de fase del tipo de temperatura crítica más baja (LCST). Para el modelado de polímero predecir el LCST es clave en la separación de las fases de la mezcla; en el LCST se observa una separación de fases de una mezcla polímero/disolvente al aumentar la temperatura habitualmente cerca de la temperatura crítica del disolvente. La razón principal de la división de fase en los sistemas LCST es la falta de densidad o diferencias de densidad entre el solvente y el polímero. A medida que el punto crítico del disolvente se aproxima a una presión moderada, las moléculas de disolvente tienden a adoptar una configuración de tipo gas más expandido, lo que da como resultado una disminución rápida de la densidad al aumentar la temperatura [14].

La densidad del polímero, sin embargo, todavía está lejos de su densidad crítica hipotética, por lo tanto, el polímero no experimenta el efecto de dilatación al aumentar la temperatura. Esta creciente diferencia de densidad entre el polímero y el disolvente da como resultado la separación de las fases, esto permite predecir la separación de las mezclas poliméricas [14].

3.7 PRODUCTOS CON BASE EN EL POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD LDPE.

Como se mencionó en el numeral 3.4 las propiedades moleculares de cada sustancia determinan un uso final en la cadena de consumo, y dada la versatilidad de los polímeros una misma sustancia puede destinarse a diferentes aplicaciones como se muestra en la Figura 3 para diferentes tipos de polietileno. La aplicación al final puede ser el resultado de una solo de tipo de sustancia o de diferentes materiales poliméricos combinados para reforzar o reconfigurar sus propiedades mecánicas. [25].

Figura 3. Posibles aplicaciones del polietileno



Fuente: Polyolefins Consulting, LLC (2008)

De acuerdo al Instituto Colombiano del Petróleo (2010), en Europa para el año 2008 el 65% del consumo de películas destinado a los de *films* se produjo a partir de mezclas de LLDPE (sólo o con porcentajes mayores al 80%) mientras que el otro 35 % estaba destinado a la producción de películas extensibles (*stretch*), películas termoencogibles (*shrink*) y bolsas de compras (*shopping bags*) las cuales tienen mayor contenido de LDPE para su aplicación final. La mención de estos materiales, se justifica en que es posible producir LDPE en la GRB que aporte características similares para procesar *shrink* y *shopping bags* y que las proyecciones indicaban que las del tipo *shrink* se caracterizan por una tendencia al alza comparada con las *stretch* [26].

A continuación, se describen los tipos de películas en las cuales existe mayor contenido de LDPE.

La **película extensible** (*stretch*) es una película orientada uniaxialmente o biaxialmente. Se utiliza para envolver productos empacados en estibas, grupos de botellas, latas y otros productos de consumo masivo. Las características deseables en películas extensibles son alta extensibilidad y elasticidad, alta resistencia a la

tensión, alto punto de cedencia y resistencia al rasgado, tenacidad y punzonamiento [26]. De acuerdo a Braskem, el mercado que estaba dominado por el LDPE, actualmente está siendo acaparado por el LLDPE sólo o en mezclas con LDPE del 25% en p/p, así mismo esta compañía indica que para procesos de extrusión de soplado resulta ventajoso el uso de LLDPE con MI entre 0,73 a 2,3 g/10 min [27] y densidades entre 0,916 y 0,92 g/cm³, por lo tanto [27]. En conclusión, el LLDPE como producto alternativo aporta mayor participación en el producto final que el LDPE.

Las **películas termoencogibles** (*shrink*) son películas que se fabrican con un alto grado de orientación y se enfrían muy rápidamente para conservar los estados de orientación. Al calentarse a temperaturas entre 93 y 176 °C, dependiendo del material y el grado de termo encogimiento deseado, se retraen ajustándose a la estiba o grupos de artículos que se quieren empaquetar. Este tipo de películas está siendo retado por las películas extensibles *stretch* que, debido a su pegajosidad y elasticidad, permiten el empaque de estibas o grupos de artículo, sin requerir calentamiento de las mismas. Sin embargo, con el advenimiento de nuevas resinas y tecnologías de fabricación, lo que permite mejorar la resistencia y tenacidad, las películas termoencogibles han resurgido en el mercado en la última década [26]. Para el caso de la producción de nuevos grados en las plantas de Polietileno de la GRB, resultan más interesantes las películas termoencogibles que las extensibles, ya que en las primeras hay un mayor consumo de polietileno de baja densidad.

Las características deseables en las películas termoencogibles son las siguientes: alta resistencia a la perforación, propiedades de encogimiento térmico adecuado, no aparición de huecos en el proceso de termo encogido*, alta productividad en las extrusoras y alto rendimiento superficial.

* Las propiedades de termo-encogimiento están comandadas por el polietileno de baja densidad, razón por la cual en las películas termoencogibles se utiliza una gran proporción de esta resina.

Las películas termoencogibles, particularmente las que se fabrican en Europa se pueden dividir en las siguientes dos grandes categorías:

- Termoencogible de trabajo pesado (*Heavy Duty shrink film*): Se fabrican en mezclas de 75% LDPE y 25% LLDPE. Las películas tienen un espesor de 100 micrones hasta 200 micrones, utilizadas para estibas. El LDPE se caracteriza por tener un MI de 0,3 g/10 min y una densidad de 0,921 g/cm³.
- Termoencogible finas (*light Duty shrink film*): Típicamente se fabrican en mezclas de 90% LDPE y 10% LLDPE. Las películas tienen un espesor menor a los 10 micrones, típicamente 15-100 micrones utilizado para productos de menor tamaño y grupos de productos pequeños. El LDPE se caracteriza por tener un MI de 0,3 g/10 min y una densidad de 0,925 g/cm³.

En resumen, las resinas de LDPE utilizadas en esta aplicación, son resinas con un MI entre 0,2 y 0,30 y densidad entre 0,92 y 0,93 g/cm³ (tanto para reactor autoclave como para reactor tubular). En menor escala y cuando se requiere de mayor transparencia, sacrificando un poco las propiedades de termo-encogimiento, se usan resinas con un MI de 0,8 a 0,9 y densidades un poco mayores (0,923 a 0,928 g/cm³) [26]. El grado de película similar para las aplicaciones de termo-encogimiento lo puede garantizar la resina **Polifen 683 o 683 A**, este mercado es de interés puesto que para la fabricación de la película se consume mayoritariamente LPDE por sus excelentes propiedades de termo-encogimiento

Las **películas para bolsas (*shopping bags*) y sacos**. En la actualidad las bolsas para compras enfrentan regulaciones ambientales y regulaciones para disminuir su peso, en Europa por ejemplo las de supermercado has sido reducidas de 5 g a 2 g, y las bolsas de para frutas y vegetales de 5g a 1g. Por otro lado, para el trabajo pesado se utilizan grados con las características que se muestran en la tabla 3[26].

Tabla 3. Características principales de la resina Heavy Duty.

	MI (gr/10 min)	densidad (g/cm ³)
Trabajo pesado	0,2-0,3	0,918-0,921
Trabajo mediano	0,7-1,1	0,919-0,923
Trabajo liviano	1,85-3	0,919-0,923

Fuente: ICP (2014)

Las **películas de empaque de producto masivo**. El LDPE utilizado aquí, destaca por sus buenas propiedades de termo encogimiento, estas bolsas se utilizan para el empaque de consumo masivo utilizando tecnologías como HFFS y VFSS. En algunas aplicaciones se adiciona HDPE para mejorar la rigidez por ejemplo para mezclas de empaque de papel higiénico [26]. El portafolio de productos actual, está ubicado en este segmento de mercado y pertenecen las resinas Polifen 640 y 641 (Anexo B)

Las **películas para recubrimiento de extrusión**, esta tecnología que se basa en la unión de un material polimérico a una superficie requiere de las siguientes propiedades: buenas propiedades extensionales (deben tener un buen balance de distribución de cadena larga LCBD y distribución de pesos moleculares MWD), aprobación para el contacto con alimentos y propiedades organolépticas y alta transparencia. Se utilizan resinas con un MI entre 3 y 6 g/10min y densidades entre 0,915 y 0,924 g/cm³. El grado de película que puede aportar las propiedades anteriores es la **Polifen 656**, con la tecnología instalada.

3.8 MERCADOS EN COLOMBIA

Según Instituto Colombiano del Petróleo en el 2014, el mercado más atractivo comprende resinas termoencogibles, películas para bolsas, sacos para trabajo pesado y recubrimientos por extrusión como se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Comparativa de los posibles mercados en Colombia para la incursión de resinas termoencogibles y para recubrimiento por extrusión.

Producto	Volumen estimado Ton/año	Clientes potenciales	Resina que usa	Posible resina
Película termoencogible para bolsas y saco de trabajo pesado	6000 (precio 20 a 50USD/Ton adicional)	Plastilene Pelex (20%, 1200 kTon/año), Plásticos Mónaco Darnel (Ajoever)	DOW 132 (MI 0,25 g/10 min y 0,921 g/cm ³) DOW 682 (MI 0,7 g/10 min y 0,922 g/cm ³)	Polifen 683, 683 A
Recubrimiento por extrusión	2600 (precio 20 a 200USD/Ton adicional)	Pelex (2000 kTon/año) Flexa (600 kTon/año)	DOW 722 (MI 8 g/10 min y 0,913 g/cm ³)	Polifen 656

Fuente: ICP (2014)

De acuerdo al volumen mercado estimado, reactivar las Polifen 683 y 683A representa el principal reto para la GRB, para entrar a participar en un porcentaje del mercado que es acaparado por resinas importadas de la misma licenciadora. Si bien es cierto, el mercado pequeño, pero como se mencionó en el planteamiento del problema la reactivación de esta resina aportaría al negocio de Polietileno (183 Ton/mes) sin afectar la producción entre \$33000 a \$55000 USD/anuales.

3.9 INCURSIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE LDPE CON RESIDUOS AGROINDUSTRIALES

Los residuos de polietileno tardan cientos de años en descomponerse y a su vez acarrear impactos ambientales negativos [28], alternativas de manejo que incluyen vertido, reciclaje e incineración siguen siendo objeto de controversia y discusión entre científicos y la sociedad moderna. Una posible alternativa consiste en el desarrollo de polímeros biodegradables basados en LDPE como sustento de un material compuesto amigable con el ambiente [29] del cual existe un nicho de mercado con gran número de empresas dedicadas a la producción de bioresinas (Anexo C).

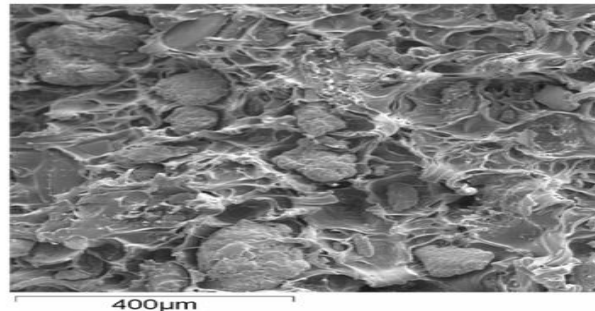
Dado el carácter hidrófilo-hidrófobo del LDPE sintético la mayoría de las reacciones de las enzimas que se dan en medio acuoso no afectan su biodegradabilidad. Los estudios de biodegradabilidad del polietileno [30] indica que el peso molecular de las poliolefinas debe ser menor a 500 para que pueda considerarse biodegradable. De esta manera, hacer poliolefinas implica agregar aditivos especiales a las resinas sintéticas para que las estructuras modificadas sean susceptibles a la fotodegradación. Otra manera de acelerar la tasa de biodegradación del LDPE consiste en la copolimerización, combinación o injerto de polímeros y compuestos funcionales. De acuerdo a literatura la adición de aditivos que contienen grupos hidrófilos hacen que la polioleofina sea más hidrófila y susceptible a degradación fotoquímica, química y microbiana [31]. Polímeros como el almidón y el poli (3- hidroxibutirato) (PHB) se han utilizado como rellenos para resinas de LDPE, propileno y poliestireno [32].

El aceite de ricino (*Ricinus communis* L.) se ha utilizado en diversas aplicaciones en la producción de productos químicos, cosméticos, lubricantes y en la producción de biodiesel. Del proceso de extracción para producir biodiesel y lubricante se genera una torta o bagazo como residuo, que es altamente concentrado en proteínas [33]. Existe una patente brasilera en la que se explica la mejora de biodegradabilidad usando bagazo de higuera como mezcla con el LDPE [34]. Burdelin & Rocha (2013) en un ensayo de LDPE mezclado con PHB y bagazo de higuera concluyó en su trabajo dos aspectos clave: primero se pueden mejorar las propiedades flexión del LDPE con mezclas binarias LDPE/PHB y segundo existe una pérdida de masa de las mezclas terciarias LDPE/PHB/CC[†] en un periodo de 120 días entre un 2,5% a un 8% en concentraciones de 0 %y 10% de bagazo de higuera con LDPE/PHB al enterrarse en un suelo compuesto 23% arcillo limoso, 23% de materia orgánica (estiércol de vaca), 23% de arena y 31% de agua en %p/p. A porcentajes mayores al 10% se da un aumento en masa asociado a la absorción de humedad

[†] CC: Torta o bagazo de higuera

por parte del bagazo de ricino. En la Figura 4, se observa una micrografía de una mezcla 90/10 de LDPE/CC %p/p donde coexisten el bagazo de ricino el cual es bastante visible y el proceso de fractura no parece ser tan dúctil. De acuerdo al autor se observa una débil adhesión interfacial y se pueden observar huecos y cavidades. [31]

Figura 4. Micrografía SEM de la mezcla 90/10 LDPE/CC.



Fuente: Burdelin & Rocha (2013) [36]

Organizaciones internacionales como ASTM en asociación con el ISR (*Institute for Standards Research*), el CEN (Comité Europeo de Normalización), el Instituto Alemán de Normalización (DIN), la Agencia Italiana de Normalización (UNI), la Asociación de Compostaje y Regeneración Orgánica (ORCA) trabajan activamente en el desarrollo de definiciones y pruebas de biodegradabilidad en diferentes ambientes de compostabilidad. Definen biodegradabilidad de un material en función del entorno específico para su eliminación y el método de prueba específico que simula las condiciones de ese entorno cumpliendo los siguientes requisitos:

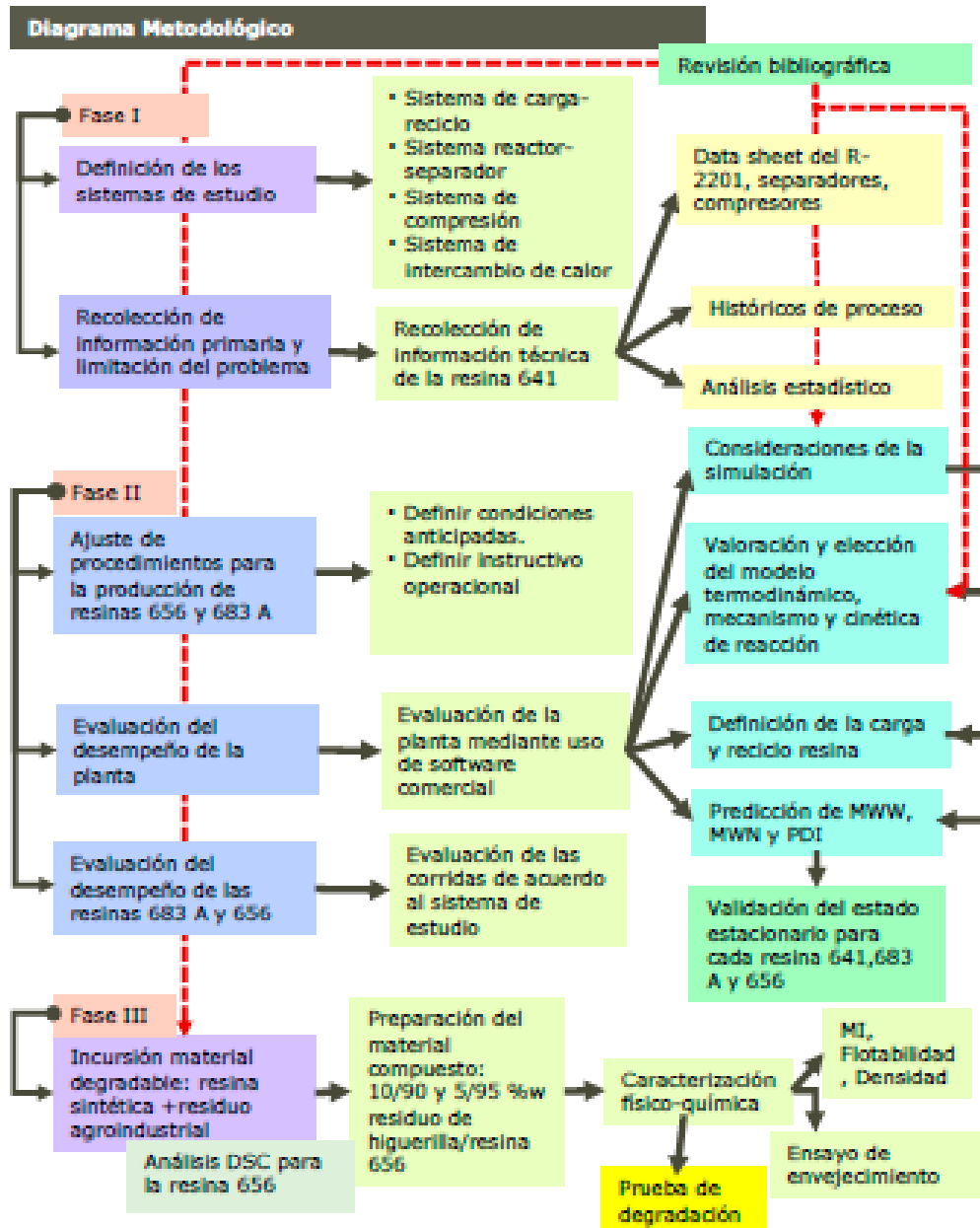
1. Completa biodegradabilidad del material medida mediante pruebas como ASTM D5338-92, ISO / CD 14855 o la prueba Sturm (modificada ASTM D5209), en un periodo de tiempo compatible con la tecnología de compostaje (algunos meses).
2. No afectación de la calidad del compost, particularmente en la producción de sustancias tóxicas o lixiviados que afecten los organismos acuáticos y terrestres.

3. Desintegración del material durante la fase de fermentación
4. Control de los resultados a escala de laboratorio en el compostaje a escala piloto plantas.

4. METODOLOGÍA

El presente trabajo de aplicación se desarrolla de acuerdo al siguiente esquema.

Figura 5. Diagrama Metodológico



FASE I: para abordar el tema del desempeño de los principales equipos después de la corrida de evaluación se definieron los siguientes sistemas de estudio: 1) carga-reciclo, 2) reactor-separadores, 3) transferencia de calor y 4) compresión. Se recolectó información de las hojas de especificaciones del reactor R-2201, separadores, compresores e intercambiadores de calor junto a datos de proceso que corresponden a históricos de la resina 641. Para el caso base (resina 641), se analiza la planta utilizando los periodos de mayor estabilidad, se validan algunos datos de entrada utilizando estadística descriptiva y se definen intervalos de confianza del 95% para mejorar la sensibilidad de la simulación

FASE II: se realiza el ajuste y se definen las condiciones anticipadas utilizando el conocimiento de las lecciones aprendidas y los datos del licenciataro para la reactivación de las resinas 683 A y 656. Como herramienta para valorar el desempeño se construyó una simulación de la planta Polietileno I en estado estacionario utilizando el software *Aspen Plus®*, principalmente para evaluar el desempeño del reactor. Una vez terminado el proceso de simulación se validó el estado estacionario para corridas 641, se analizó el desempeño de la planta en un tiempo determinado y se comparó con la producción de la resina 683 A y 656. Los tópicos que involucran la simulación, el desempeño de la planta y el ajuste de procedimientos se describen en el numeral 4.1, 4.2 y 4.3 respectivamente.

FASE III: la incursión experimental de matriz polimérica con mezcla de bagazo de higuera, involucró el trabajo en conjunto del grupo de Investigación de Polímeros (GIP) y Ecopetrol S.A. La fase II se describe en el numeral 4.4

4.1 SIMULACIÓN EN ESTADO ESTACIONARIO

4.1.1 Preliminares. Se redujo la complejidad del sistema real para poder abordar la conversión del modelo a un entorno computacional y solucionarlo en un tiempo razonable [35]. A continuación, se describen las hipótesis y simplificaciones más

relevantes para modelar el flujo en el reactor autoclave y las demás operaciones unitarias.

- El esquema de polimerización de etileno en autoclave se puede modelar mediante el uso de 5 a 6 reactores CSTR en serie con resultados satisfactorios [36], [37], [38].
- El reactor opera en continuo y régimen estacionario estable, a muy alta presión y temperaturas moderadas (17000-20000 psig; 302°F-572°F), en estas condiciones supercríticas la mezcla gas-polímero se comporta como una mezcla homogénea por lo tanto las propiedades físicas corresponden a las del etileno (85%) y se considera un fluido newtoniano [35].
- La reacción que se da en el interior del R-2201 es altamente exotérmica y debido al grosor de las paredes de la vasija se considera más o menos adiabático.
- De acuerdo a referencias en literatura, la viscosidad de la mezcla depende principalmente de la concentración de polímero, por lo que sugieren que la viscosidad de la mezcla puede considerarse constante debido a la concentración del polímero 10-15% en peso [35].
- Para el modelo de reacción no se incluye reacciones para la producción de oligómeros (cera) y mecanismos de descomposición térmica del etileno debido a la complejidad de la estequiometría propuesta en la literatura y su dificultad para incluirla en el simulador *Aspen Plus*.
- Las impurezas presentes en etileno, tales como: metano, etano, acetileno, dióxido de carbono y monóxido de carbono, son considerados inertes en el proceso (no reaccionan) pero sí influyentes en las propiedades finales del polímero de la resina final (aumento de la concentración de inertes aumenta el índice de fluidez) [2].

4.1.2 Modelos termodinámicos. *Aspen Polymers®* dispone de 7 modelos termodinámicos, con sugerencia para LDPE los métodos *PolySL*, *PolySAFT* y *PolySRK*, sin embargo, para la elección del modelo termodinámico no se

encontraron publicaciones que sugieran la elección de alguna ecuación de estado para el modelado de las propiedades de mezcla y equilibrio. De esta manera para el análisis de los modelos se comparan el flujo de producto, reciclo de alta, reciclo de baja, MWN, MWW y PDI como lo sugiere *Polymer Plus*®.

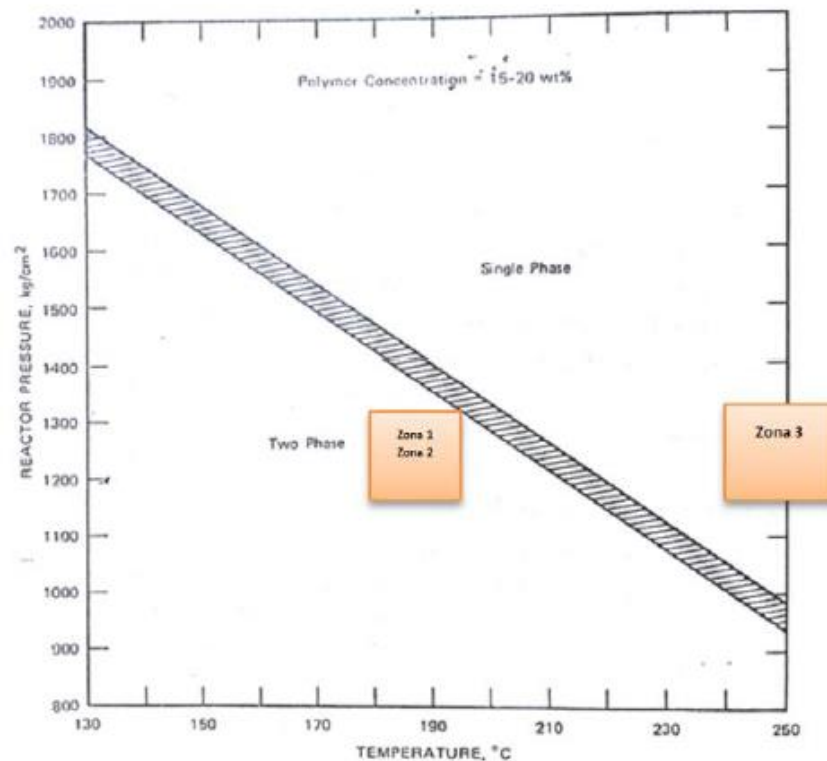
4.1.3 Carga y cinética. Para la simulación de la resina 641 se caracterizó la carga al R-2201 a través de cromatografías en línea (datos de proceso) y los componentes se eligieron de acuerdo al banco de datos del software.

En el mecanismo de reacción se utilizaron 8 reacciones exotérmicas [36], y dos de descomposición de iniciadores (Anexo D) (se modificaron las constante que por defecto el simulador utiliza de Akzo Nobel, a las constantes suministradas por Arkema [39]). Se probaron diferentes mecanismos de reacción reportados en literatura Chan (1993), Ghiass (2003), ICI (1996), Zabisky et al (1992) sin obtener convergencia para la propuesta de reactores en serie en *Aspen Plus*®. Hendrickson (2008) propone una cinética en *Aspen Plus*®, con resultados satisfactorios la cual será utilizada para la simulación de la planta y la elección del modelo termodinámico, por otro lado en la revisión bibliográfica no se encontraron publicaciones de simulaciones en *Aspen Plus*® de LDPE en autoclave en revistas reconocidas, algunas aproximaciones son trabajos de grado como el caso de la Planta Polinter [37].

El volumen de reacción se distribuyó de la siguiente manera: longitud del reactor 13 ft 9 in, radio de 10,3619 in (este radio es la resta entre el radio externo menos el radio del agitador con un valor de 5,4841 in) le corresponde un volumen de reacción de 8,0521 ft³ dividido entre 5 partes = 1,61042 ft³/reactor, los dos primeros reactores definen la zona 1, los dos siguientes la zona 2 y el último reactor define la zona 3, de acuerdo a Folie & Radosz (1995) las dos primeras zonas se encuentran en dos fases segregadas por la composición como se observa en la Figura 5 [40], el fondo del reactor zona 3 de acuerdo al diagrama se modela en una fase, sin embargo, se

realiza la simulación en fase líquida para todo el sistema de reacción como sugerencia del simulador. La temperatura y la presión se establecen en función de los datos de planta del intervalo de confianza.

Figura 6. Diagrama de fases para la mezcla etileno-polietileno en función de la presión y la temperatura



Fuente: Folie & Radosz (1995) [46]

Definido el reactor se especificó la carga de acuerdo a datos de laboratorio e información de proceso, se codificó la planta en el entorno de simulación verificando los grados de libertad y se hizo la corrida en estado estacionario. Para eliminar errores de convergencia se disminuyó la tolerancia en los reciclos hasta 0,01 y hasta que aparezca el mensaje *results available* el cual indica que la complicación tuvo éxito. Para analizar el desempeño de la simulación en estado estacionario, se hizo una corrida por PFD en la que se elige el modelo termodinámico, y varias corridas

con datos horarios de la resina 641, los cuales fueron analizados y comparados con datos reales de planta. Se comparó valores del balance másico y distribución molecular para el caso PFD.

Intercambiadores de calor: Por el lado proceso se utilizó el método NRTL y por el lado servicio industrial el método STEAM-TA (ASME 1967 *steam table correlations*) para calcular propiedades del agua a diferentes presiones y temperatura utilizando la aplicación EDR de *Aspen Tech*®.

Separadores y Tambores de acumulación

Se utilizaron los modelos PolyUF y PolySAFT para ajustar la separación en las corrientes de recicló. Los tambores de acumulación se simulan de acuerdo a la información de data sheet, ajustando la convergencia definiendo la temperatura y presión del equipo como recomendación del simulador [22].

4.2 PROCEDIMIENTOS Y CORRIDAS EN PLANTA PARA LA PRODUCCIÓN DE RESINAS 683 A Y 656

Teniendo en cuenta los procedimientos anteriores en donde se establecía la producción de resinas 683 A y 656 se elaboraron dos instructivos con la ayuda del personal de operaciones. De acuerdo al procedimiento se estimó las propiedades mecánicas de las resinas mediante normas ASTM, y se concluyó si están dentro del rango específico de la tecnología instalada.

4.3 EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LA PLANTA

Con los datos de proceso y la simulación planteada se evaluó los sistemas de estudio para las resinas 683 A y 656 y la calidad de la resina producida de acuerdo a las especificaciones del Ecopetrol S.A.

4.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL DE LA MEZCLA DE BAGAZO DE HIGUERILLA Y RESINA DE ECOPETROL

4.4.1 Análisis DSC. Con el apoyo del laboratorio del Grupo de Investigación en Polímeros GIP, se realizaron nueve análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) a nueve muestras provenientes Ecopetrol. [41]

Las muestras identificadas como Resina 656-M1-1-049-0117, 656-M1-1-050-0117, 656-M1-1-051-0117, 656-M2-1-049-0117, 656-M2-1-050-0117, 656-M2-1-051-0117, 656-M3-1-049-0117, 656-M3-1-050-0117 y 656-M3-1-051-0117; fueron sometidas a un barrido de temperatura con una atmosfera inerte controlada en el equipo de DSC siguiendo el procedimiento de la norma ASTM D3418-15 para descubrir el punto de fusión, la entalpia, y onset de temperatura según la muestra. [41]

4.4.2 Materiales. Se utilizó polietileno de baja densidad (Polifen 656) con un índice de fluidez de 4,5 g/10 min y densidad de 0,9215 g/cm³.

El residuo de bagazo de higuierilla empleado corresponde a la extracción en frío del proceso de obtención de aceite de higuierilla. Con el apoyo del grupo de Investigación en Polímeros (GIP) se tomó este residuo, se introdujo en un molino de bolas por dos horas y se clasificó por tamaños de partícula en mallas número (30, 50 y 80). Los residuos de malla 30 (0,595 mm) se limpiaron dos veces con una solución de NaOH 1 N y luego se lavaron con agua destilada. La muestra se secó en un horno por 24 horas a 90°C.

4.4.3 Preparación del material compuesto. Primero fueron mezclados el bagazo de higuierilla y el LDPE en proporciones 10/90, y 5/90 en peso, el proceso de homogenización se realizó en una extrusora de doble husillo de relación L/D de 20. La rapidez de giro se mantuvo constante para las dos mezclas y el perfil de temperatura fue de 150 °C, 180°C y 207°C para las tres zonas del tornillo

4.4.4 Caracterización físico-química

Índice de Fluidez (MFI): El polímero obtenido es caracterizado con la norma ASTM 1238-13 método de ensayo estándar para la determinación de velocidad de flujo de fusión de termoplásticos por medio de un plastometro de extrusión para los dos materiales. Se tomó una muestra de 5 g y se llevó a una prensa hidráulica AC AE-37022 para retirar el aire contenido hasta llevarlo al estado gel de acuerdo a la norma ASTM 6290 a una temperatura de 190°C y 25 ton durante 240 s en el instructivo RFN-I-2866, este proceso finalizó con una etapa de enfriamiento a 900 s con 25 ton para alcanzar el estado gel. Posteriormente se prepara el plastómetro realizando una limpieza mediante un proceso de vaciado durante 120 s a 190°C, con el objetivo de retirar residuos de muestras anteriores. Luego se hace pasar la muestra a ensayar de acuerdo al instructivo RFN-I-1777 durante un minuto se corta el filamento y se pesa. Este será el valor del MI de acuerdo a la norma ASTM D1238-13.

Flotabilidad y densidad: Del estado gel se moldea una placa con el tamaño de matriz 15X15 cm, se cortan 4 muestras de 8x1 cm, se dejan en reposo por 4 horas, una de estas placas se pasa a una cubeta de agua que contiene 100 mL para evaluar su flotabilidad y las otras tres se ubican en una cabina al vacío para el ensayo de densidad según la norma ASTM 792 y el instructivo CID-CID-I-097.

4.4.5 Pruebas de degradación

Ensayo de envejecimiento: Simulando condiciones límites (cercanas al punto de fusión), pero con un tiempo reducido a temperaturas entre 80, 100 y 120°C. Se determina llevar la película extruida del proceso de soplado para agilizar el tiempo de resultados, de esta manera se llevan muestras de esta película a una Mufla Barnstead Thermolyne F6000 a 80°C durante 48 horas y se determina la pérdida de peso. En el caso de que no ocurra pérdida en masa la muestra se lleva a un horno de 120°C durante 24 horas y se determina la pérdida de peso. Si en la prueba

anterior se observan cambios estructurales la muestra se lleva al horno a 100°C y se aprecia una leve pérdida de peso en esta película.

Prueba de degradación: Para garantizar la biodegradación del polímero en condiciones de entorno natural, las tiras de polímero se enterraron en el suelo hasta una profundidad de un metro, similar a ensayos como Goheen & Lana (2003), Thakore, et al (2001) y Vigneswari et al (2009).

Para la prueba de degradación natural se tomaron 3 bloques de 4 cm x 1cm y uno de 2 cm x 1cm de la mezcla de higuera al 5% en peso y pelles de 3 mm de resina 641 como base de referencia y se ubican en un terreno tipo compostaje (abono orgánico, maleza, raíces de árboles y ambiente de microorganismos) en un área de 20 cm x 10 cm y una profundidad de 30 cm.

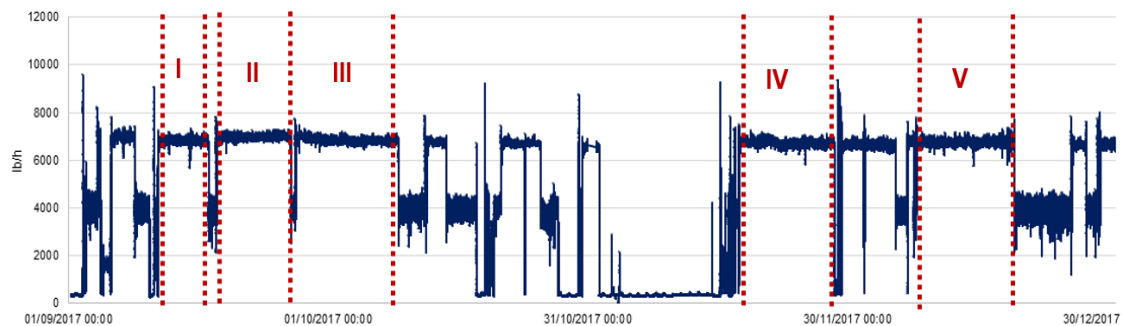
En el área seleccionada la muestra es enterrada. Se determina extraer la muestra luego de 20 días, se deja al aire libre por 24 horas en condiciones libre de humedad, se pesa y se describen los cambios físicos.

5. SIMULACIÓN EN ESTADO ESTACIONARIO DE LA RESINA 641

5.1 ANÁLISIS DE DATOS CASO BASE (RESINA 641)

De acuerdo a históricos de planta en el intervalo del 01/09/2017 al 31/12/2017 (registros cada minuto), se observan 5 escenarios estacionarios para resina 641 como se observan en la Figura 6 y una región prolongada de flujo cero en la cual la planta se encontraba fuera de servicio por mantenimiento.

Figura 7. Datos históricos de planta del flujo de etileno comprendido entre septiembre y diciembre de 2017.



Este comportamiento es típico dada las estrictas condiciones de operación de la planta Polietileno I, así mismo, variables clave de respuesta como la presión y el perfil de temperatura del R-2201 asociadas a los escenarios I, II, III, IV y V reportan un comportamiento similar al estado estable.

De estas 5 regiones se elige el intervalo III y IV debido a que estos conservan estabilidad en la carga a la planta por un periodo más prolongado y menor cantidad de datos atípicos comparados con los demás escenarios. El análisis estadístico que se indica en la tabla 1, compara estos dos escenarios de lo cual es posible inferir

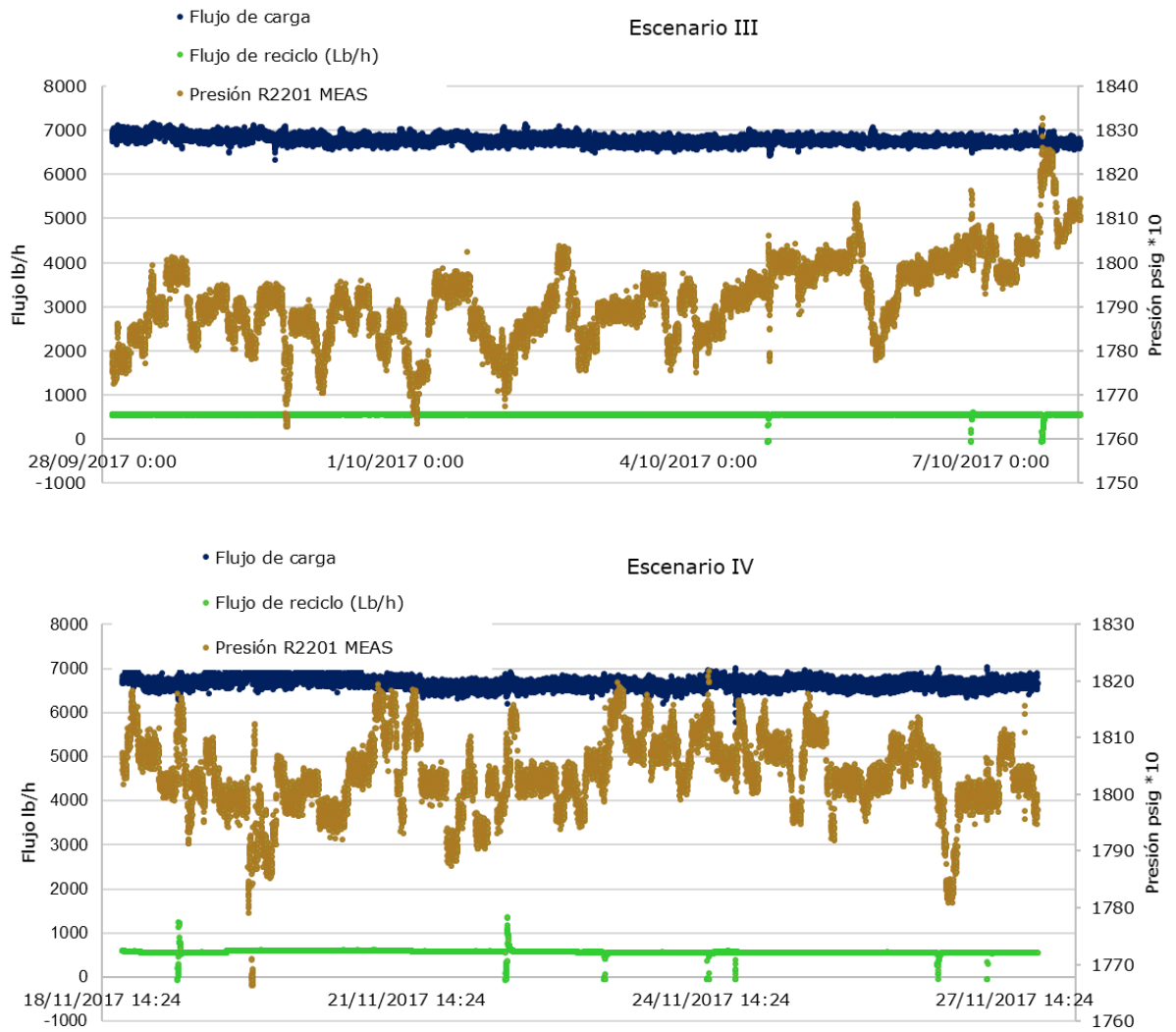
que para un intervalo del 95% de confianza cualquiera de los dos es representativo para estudio.

Las variables de la tabla 5 y la Figura 7 indican valores pequeños de desviación estándar que son típicos por las condiciones de estabilidad de la planta. Se estima un flujo de carga de 6834 ± 89 lb/h y 6710 ± 108 lb/h para los escenarios III y IV respectivamente. La presión del reactor también se encuentra dentro de los valores normales de operación (ver gráfica 7)

Tabla 5. Comparativa entre datos históricos de dos escenarios

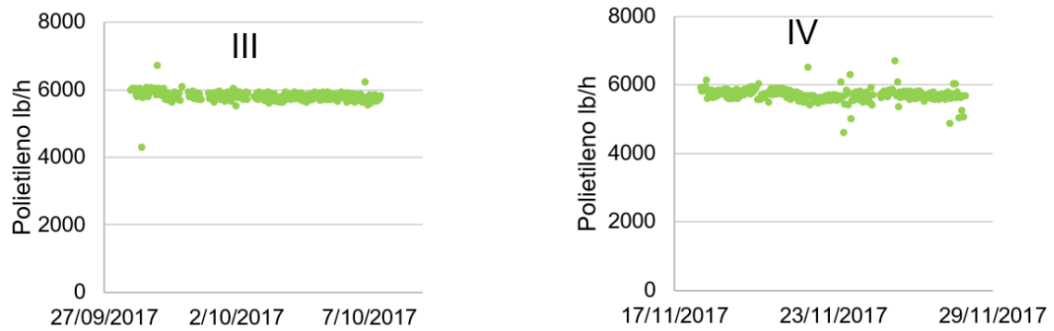
Variable	Escenario III				Escenario IV			
	Media	Desviación estándar	Límite superior	Límite inferior	Media	Desviación estándar	Límite superior	Límite inferior
Flujo de carga	6834,60	89,33	6835,80	6833,40	6710,71	108,76	6712,28	6709,14
Presión R2201 MEAS	1792,77	9,49	1792,90	1792,65	1803,94	6,46	1804,03	1803,85
Temp Cima R2201 MEAS	372,37	0,62	372,38	372,37	372,51	0,56	372,52	372,51
Temp Medio R2201 MEAS	372,73	0,71	372,74	372,73	372,30	0,83	372,31	372,29
Temp Fondo R2201 MEAS	492,88	0,54	492,89	492,88	491,75	0,73	491,76	491,74
Flujo de reciclo (Lb/h)	597,89	30,62	598,30	597,48	613,65	58,72	614,49	612,80
Flujo de polietileno	5812,73	168,85	5790,00	5834,43	5700,91	201,21	5674,93	5726,89

Figura 8. Datos históricos flujo de carga, presión R2201 y flujo de reciclaje en los escenarios III y IV



Otras variables como los perfiles de temperatura (Anexo E) indican el mismo comportamiento estable al igual que la producción del polímero (Figura 8), por lo tanto, considerar entre el escenario III o IV para usarlo como base para la simulación de resina 641 es válido dada la baja dispersión de los datos y la estabilidad de los escenarios elegidos, se opta por elegir el III dada su baja dispersión.

Figura 9. Producción de polietileno escenario III y IV.



Finalmente, utilizando estadística descriptiva y el software *Mini Tab7.1* (Anexo F), el comportamiento normalizado del flujo en el escenario III presenta un buen ajuste en probabilidad normal, una distribución proporcional en el histograma y una observación de nube de puntos en dirección horizontal con anchura constante donde la media es cero, que finalmente para las demás variables se ubican en un intervalo de confianza del 95% y corresponden a la descripción real del proceso para la producción al 100% de resina 641 en estado estacionario (al depurar datos atípicos en todas las variables).

5.2 SIMULACIÓN EN ESTADO ESTACIONARIO (RESINA 641)

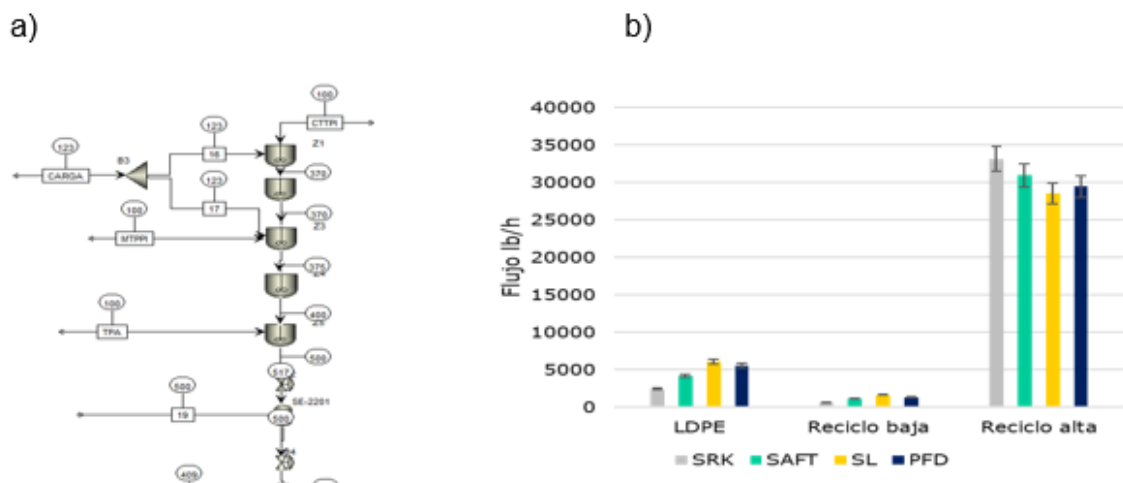
Para el análisis en estado estacionario de la resina 641, se caracterizó primero los sistemas de reacción y separación de la siguiente manera: se tomaron datos aleatorios de la cromatografía de la carga de reciclado a etileno II y se compiló a la simulación caracterizando la carga que entra al reactor R-2201. Para ello, se tomaron 15 muestras de la cromatografía del 4, 5, 7 de noviembre de 2017 y 18, 21, 27 de noviembre de 2017 como se observa en el Anexo G.

El simulador sugiere de utilizar el modelo termodinámico POLYSL (Sánchez-Lacombe) para la predicción de las propiedades de mezcla polietileno-etileno que de acuerdo a literatura se ha utilizado para reactores tubulares [42]. Guerrieri et al

(2012) en su revisión de ecuaciones de estado en el modelado de polímeros concluyen que este tipo de ecuaciones sigue siendo un área activa de investigación y para determinada aplicación es difícil recomendar una ecuación de estado (EOS). Dentro de las ecuaciones de estado populares para el modelado de sistemas poliméricos destacan: Sánchez-Lacombe (SL), Teoría de flujos estadísticos asociados (SAFT) y SRK [43].

Con esta sugerencia y la composición de carga promedio se hace una corrida de tres modelos termodinámicos como una primera fase de validación utilizando la misma cinética definidas en el marco metodológico [36]. De los resultados simulados la predicción con PolySL reporta un error relativo respecto a PFD del 7%, para los demás modelos entre un 20 y 60%. Estos valores tienen en cuenta el ajuste de eficiencia del iniciador sugerido por Hendrickson (2008) [36] de tal manera que la suma global del Duty de los reactores se aproxime a cero, para todos los casos se utilizó una eficiencia de iniciador del 75% (el entorno de simulación y los resultados de los modelos termodinámicos se muestran en la Figura 9).

Figura 10. a) Esquema de simulación en Aspen Plus, b) Comparación de modelos termodinámicos



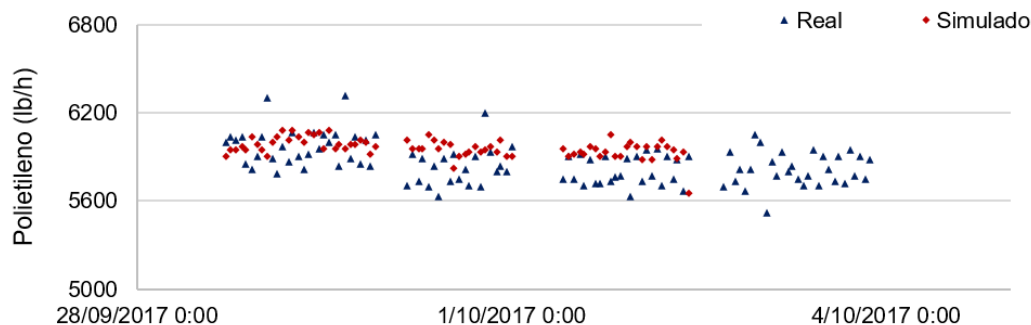
En cuanto a las propiedades moleculares la resina 641 tiene una distribución molecular promedio según Ecopetrol de 150000 para MWW, 19000 para MWN e índices de polidispersidad de 7,5 – 8 aproximadamente. De acuerdo a la tabla 6, el modelo SL se aproxima a los datos experimentales, así como la configuración de 5 reactores en serie.

Tabla 6. Distribución de pesos moleculares para diferentes modelos termodinámicos.

	MWN	MWW	PDI	Densidad (SE-2202) lb/ft ³
SRK	11051	27651	2,50	46,5082
SAFT	15090	55986	3,71	46,5114
SL	18803	143762	7,65	46,5169
PFD	19000	150000	7,5 -8	46,5278

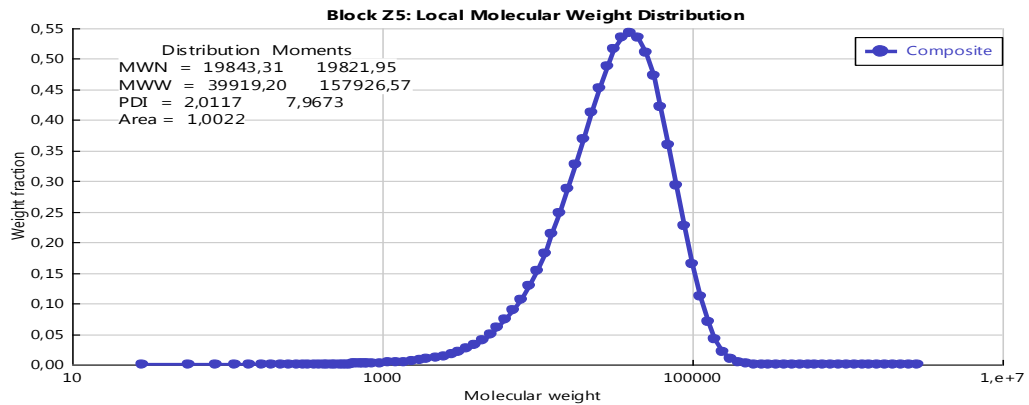
Una segunda fase de validación toma el modelo y una matriz de 1500 valores que corresponden a 76 filas de datos y 14 variables en columnas a una hora determinada en el intervalo III, tal que estas variables corresponden al flujo de carga, perfiles de temperatura en las tres zonas (cima, medio y fondo), presión del reactor y flujo de iniciadores para los 5 reactores en serie y como constantes se fijó el reciclo a Etileno II, el flujo de los collarines, presión y temperatura del SE-2201/02 como se indica en el Anexo H.

Figura 11. Convergencia de la producción de polietileno



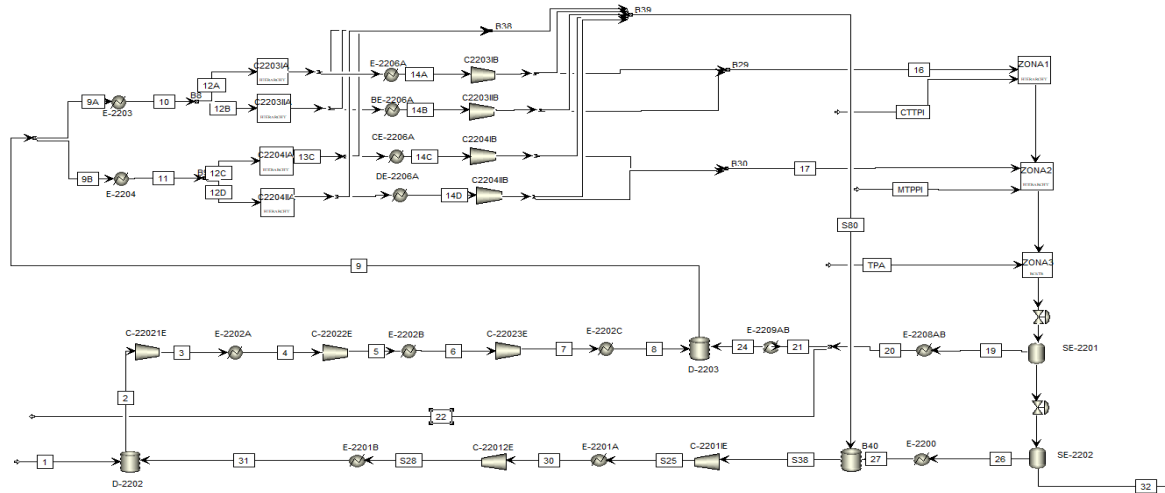
Los resultados de la convergencia de la simulación, indican un error promedio del 2,44% para los 76 experimentos, valores de PDI que oscilan entre 7,5 y 8,5; MWW de 140000 a 160000 y MWN entre 19000 y 21000 (Figura 11) y una conversión promedio del 15,24% (Anexo I) la cual está dentro del rango 14-16% para este proceso. Por otro lado, la incertidumbre que producen los datos comparada con el proceso real es tolerable, debido a los siguientes factores: formación de oligómeros, fugas de etileno en los compresores, flujo másico exacto de iniciadores en cada corrida, variación de la composición de la carga al reactor y la des-calibración constante de las celdas de las tolvas horarias.

Figura 12. Distribución molecular de la resina 641.



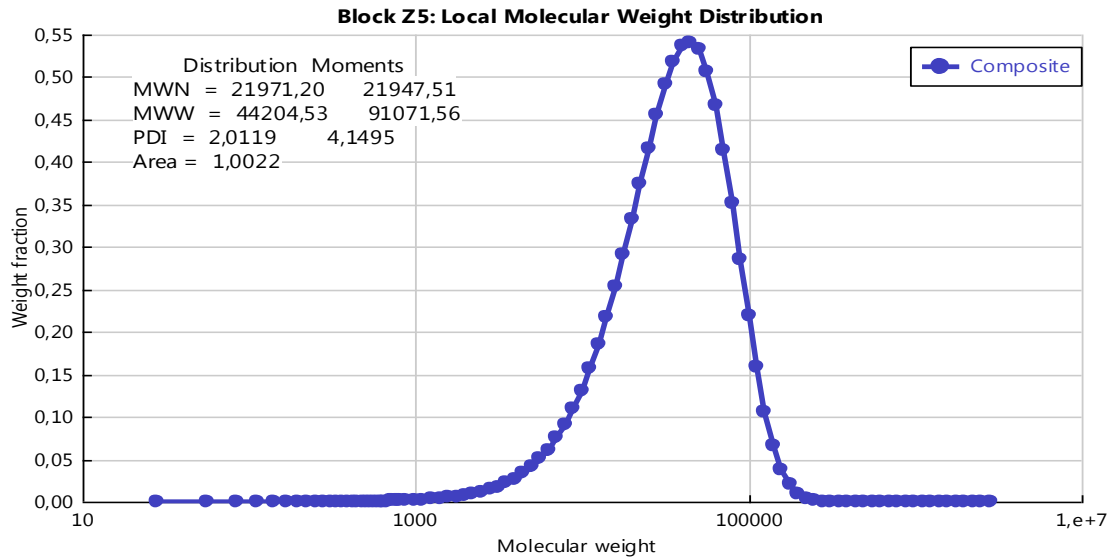
La validación del estado estable finaliza al comparar la composición del reciclado. Este se analizó a partir de datos aleatorios de cromatografías de los días 4, 5, 7 de noviembre de 2017 y 18, 21, 27 de noviembre de la corriente de reciclado a etileno II, reportando una desviación relativa para la composición del etileno del 0,053% que es menor la máxima permitida 0,1% molar (1000 ppmv). Los demás componentes tienen errores elevados que por su magnitud no son considerables en este análisis (Ver Anexo J), con esta discusión se valida el uso de esta simulación para la planta Polietileno I en la producción al 100% de la resina 641 y el entorno de simulación de muestra a continuación.

Figura 13. Entorno de simulación de la planta Polietileno para la resina 641



5.3 RESULTADOS EN EL REACTOR PARA RESINA 683 A y 656 EN BASE A LA SIMULACIÓN

Figura 14. Gráfica de la distribución de pesos moleculares.



Para sintonizar el modelo de resina 683 A, se modificó el factor pre-exponencial de propagación de $2.5E+8$ a $2.42E+8$ como sugerencia de Hendrickson (2008) y Soto (2012), la disminución de este parámetro concuerda con los datos de las

condiciones anticipadas tal que una disminución en la temperatura (ver Tabla 2) provoca una disminución en el MWW. Las variables clave de proceso para la producción de esta resina se tomaron tanto de las condiciones anticipadas (ver Tabla 7) como de los históricos durante la corrida (datos confidenciales), estos resultados indican que las condiciones anticipadas definidas pueden logra polímeros de baja densidad con MWWN de 22000, MWW de 91000 e índices de polidispersidad de 4,14; los cuales concuerdan con los datos del licenciatarario.

Para el caso de la resina 656 no se logró sintonizar el modelo de reacción mediante simulación debido a que en este caso particular la resina tiene una distribución más angosta de pesos moleculares esto implica modificar no solo el factor pre-exponencial de propagación si no también los demás parámetros cinéticos. Es importante aclarar que la dificultad del modelado en la simulación no es un indicador de falla en la experimentación para la corrida de evaluación.

6. EVALUACIÓN DE LAS CORRIDAS Y DESEMPEÑO DE LA PLANTA

6.1 AJUSTE A PROCEDIMIENTOS

El proceso de elaboración de los instructivos contó con el apoyo del personal de operaciones y supervisión, revisado por el ingeniero de proceso y validado por el Jefe de Planta. Dos documentos se codificaron con el código **PTQ-I-213** para la resina 683A y **PTQ-I-221** para la resina 656.

El instructivo operacional contiene los siguientes ítems: un objetivo sobre la producción de la resina, un glosario de términos, valoración RAM (peligros, riesgos y controles de seguridad), datos de diseño, descripción de los sistemas de protección y los lazos de control, definición de las condiciones anticipadas, calidad de la resina, desarrollo de las tareas críticas (Anexo L y M), prerequisites para la operación y contingencia durante las operaciones.

En la tabla 11 y el Anexo K se muestran las condiciones anticipadas para la producción y la calidad de la resina de acuerdo a los lineamientos de Ecopetrol S.A respectivamente.

Tabla 7. Condiciones anticipadas para la producción de la resina 656 y 683 A.

VARIABLE	RESINA 683 A	Resina 656
CARGA, Lb/hr	6400 - 6800	5800-6500
RECICLO, Lb/hr	940 – 980	240-350
TEMP. REACTOR CIMA, °F	365 - 367	368-370
TEMP. REACTOR MEDIO, °F	367 - 370	370-375
TEMP. REACTOR FONDO, °F	483 - 488	488-500
PRESIÓN DEL REACTOR R2201, PSIG	18000 - 19000	16000-17000
CORRIENTE DEL MOTOR MR2201, AMP	280-310	280-310
NIVEL DEL SE2201, %	0-30	0-15
NIVEL DEL SE2202, %	0 -15	0 – 15
PRODUCCIÓN, Lb/hr	5400 – 5600	5200-5700
PRESION CABEZA EXTRUSOR, PSIG	1200-1800	700-1200
AMPERAJE MEX2201	400-410	370-410

Fuente: Ecopetrol S.A. (2017)

Como prerrequisitos para la producción de las dos resinas se destacan: la disponibilidad de carga de Etileno II, el programa de producción del tipo de resina definido y acordado con Planeación de la Producción y Gerencia de Petroquímicos, entrenamiento del 100% de los operadores, 100% disponibilidad de los sistemas de control, 100% disponibilidad y preparación del personal del laboratorio, preparación anticipada de la cochada de aditivos para 641 en caso de contingencia, producir resina 640 1 hora antes de 683 A y 656, definir las variables críticas de monitoreo, asegurar la confiabilidad de la P-2232 A/B y disponibilidad de repuestos, definir el destino de la tolva de almacenamiento de resina PRIME y F.E. y la confiabilidad de los compresores C-2203/04 y el flujo de gas de los collarines.

Los instructivos se divulgaron 100% a todo el personal involucrado y finalmente se programaron las fechas de las corridas, de las cuales se analizó el desempeño de la planta en el numeral 6. Se da el aval de los procedimientos a ejecutar y se programa la corrida de aceptación de las resinas heavy duty con los operadores de la planta polietileno y el ingeniero de proceso.

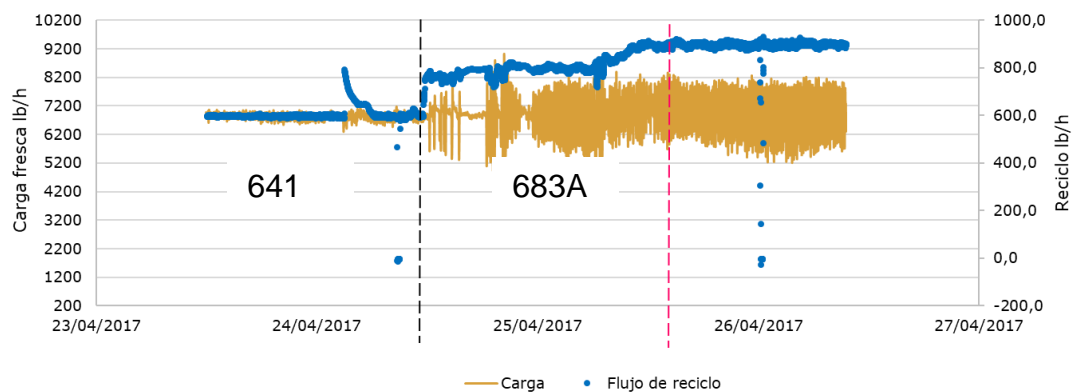
6.2 RESINA 683 A

En abril de 2017 se produjeron 5 toneladas PRIME degradado a FE, luego se realizó una producción de 197 toneladas para un total de 202 toneladas de 683 A F.E., que fueron comercializados entre mayo y octubre de 2017. La producción de 683 A tuvo un promedio de 5829 lb/h equivalentes a 63,58 Ton/día.

6.2.1 Carga y recicló. Se cargó etileno a la unidad U-2200 cumpliendo con el plan de calidad de polietileno. La planta venía operando a carga 100% y durante la corrida de evaluación en abril continuó al 100%. En la Figura 14 se observa la tendencia del recicló de etileno que sale de la planta a partir del 24/04/2017 a las 6:00:00 p. m. la cual se aumentó gradualmente 100 lb/h cada media hora hasta el día 25-abr-2017 10:00:00 am hasta alcanzar las 900 lb/h.

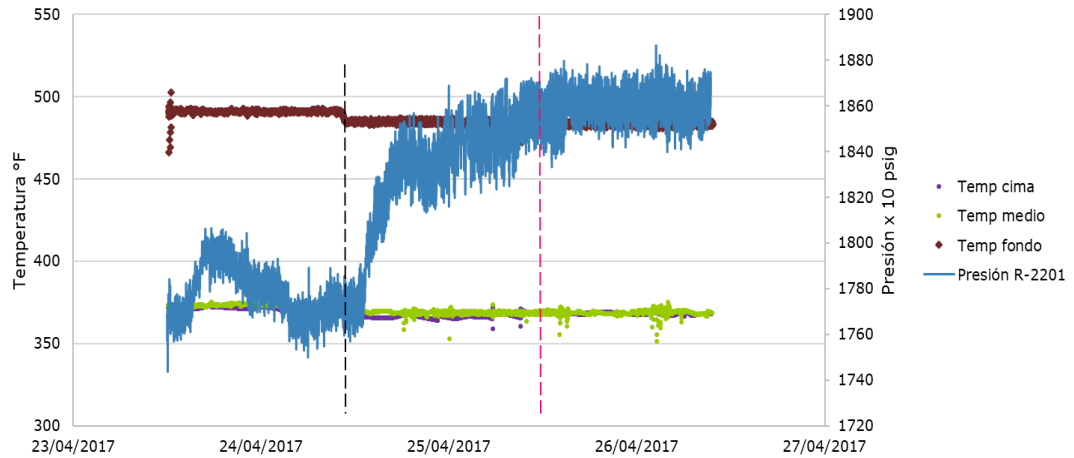
Este aumento se realizó con el fin de disminuir los contaminantes (metano, dióxido y monóxido de carbono) que recirculan al reactor y así endurecer la resina producida. En la producción de 641 el valor del reciclo oscila entre 600-650 lb/h y para la resina 683A el reciclo estuvo 900 lb/h. Cuando se da el cambio en la purga, la planta comienza a desestabilizarse oscilando cargas desde 5200 lb/h hasta las 7800 lb/h.

Figura 15. Flujo de reciclo en corrida 683 A



6.2.2 Reactor. La conversión del reactor R-2201 fue del 15,25% la cual está dentro del rango normal de conversión de 14-16%. Los perfiles de temperatura se ajustaron según las condiciones anticipadas y operaron de forma estable $368\pm 2^{\circ}\text{F}$; $370\pm 2^{\circ}\text{F}$ y $385\pm 3^{\circ}\text{F}$ encima, medio y fondo respectivamente. El escenario de presión 1830 ± 370 psig con una desviación mayor a 64 psig con la que se opera 641.

Figura 16. Perfiles de temperatura y presión del R-2201.



6.2.3 Desempeño de la resina producida

Índice de fluidez: Los valores de MI obtenidos durante el periodo estable se encuentran entre 0,3 y 0,45 g/10 min como se detalla en la Figura 16. Durante el ajuste operacional pasaron 9 horas hasta que se logra una resina con MI de 0,45 aproximadamente a un reciclo de 800 lb/h. Durante otras 9 horas hasta lograr el reciclo de 900 lb/h definido en las condiciones anticipadas se logra una resina cercana a 0,3. El valor especificado en la ASTM 1238A está comprendido entre 0.4 y 0,2 de esta manera se presenta oscilación en el límite superior de la resina producida y del cual no se logra estabilidad a las condiciones con las que se predicen en el instructivo.

Contaminaciones y color: Los primeros 5 lotes anteriores fueron degradados a F.E al indicar valores de color por debajo de 55. Pruebas adicionales para el lote 6 (Tabla 8) de acuerdo al procedimiento indican que la resina está por fuera de especificación y por lo tanto es degradada a F.E.

Figura 17. Evolución del MI durante la corrida de abril de la resina 683 A.

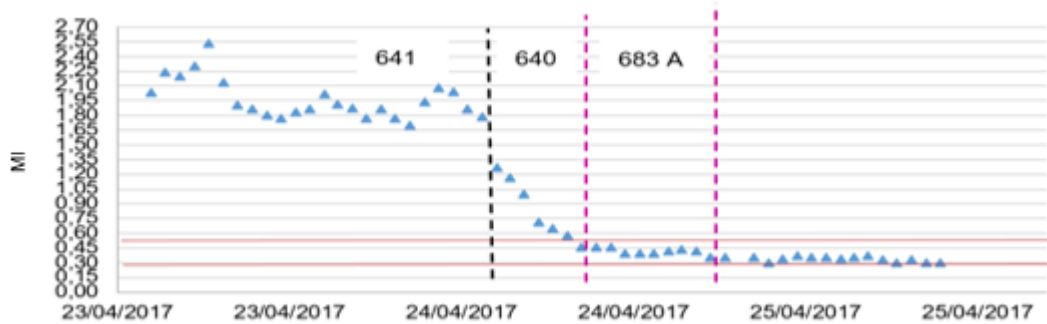


Tabla 8. Especificaciones de calidad y resultados de la resina 683 A

Propiedad		Especificación	Unidad	Promedio Lote 1-171-0417
Densidad a 23°C		0,9207-0,9247	g/cm ³	0,9211
Índice de fusión		4,0-5,0	g/10 min	0,24
Contaminación	Grande	1,3 máximo	1/25 Kg	15
	Mediana	2,0 máximo	1/25 Kg	84,24
	Pequeña	2,5 máximo	1/8 de onza	0,1
Sílice		1080-1320	mg/Kg	-
Erucamida		630-770	mg/Kg	-
Color (Índice de blancura)		55 mínimo	-	52,55
Granulación (malla 6-8)		93 mínimo	g/100 g	-
Geles	Grandes	3,0 máximo	Gel/1000 pulg ²	2
	Medianos	15 máximo		2
	Pequeños	60 máximo		38

6.2.4 Desempeño energético. El consumo de energía eléctrica, vapor de 25 psig y 150 psig, agua industrial, agua potable y aire industrial reportaron valores similares al consumo por 641.

6.2.5 Desempeño de los intercambiadores de calor. La alta producción indica normalidad debido a la limpieza programada durante la primera semana de abril de 2017 para el sistema de intercambio calórico de alta presión (3000 psig). Este sistema generalmente se ensucia por el arrastre de material polimérico luego de la separación, así mismo, al ser una corrida corta no se evidencia disminución de la eficiencia térmica de los intercambiadores por lo tanto no justifica el cálculo del factor fouling para cada equipo.

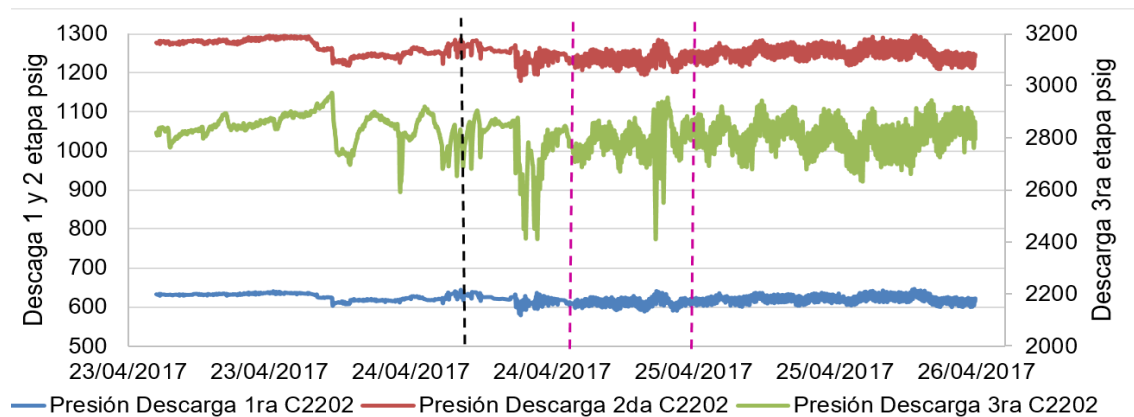
6.2.6 Desempeño de los compresores. Los compresores Booster y primario operaron dentro de las guías y ventanas operativas. La relación de compresión media del compresor Booster y primario se encuentra dentro de las especificaciones como se observa en la Tabla 9. Durante la corrida no se presentaron incidentes que comprometieran la seguridad de procesos.

Tabla 9. Especificaciones de la relación de compresión de los compresores Booster y Primario

Etapa	Rc mín	Rc diseño	Rc máx.	Rc (Corrida 683A)	Desviación
1RA BOOSTER	4,95	5,50	6,05	4,60	0,10
2DA BOOSTER	2,15	2,39	2,62	2,90	0,14
1RA PRIMARY	2,77	3,07	3,38	3,07	0,04
2DA PRIMARY	1,98	2,20	2,42	2,02	0,01
3RA PRIMARY	2,09	2,32	2,55	2,24	0,05

Sin embargo, como se observa en la Figura 17 presión de descarga de las etapas presentó oscilaciones que provocaron el disparo de la válvula SV-2202 y como contingencia parada de planta.

Figura 18. Presión de descarga del compresor primario.



Los compresores de alta presión operaron dentro de la guía operativa sin presentar evento de seguridad de procesos.

6.3 CORRIDA 656

Para la producción de 656, la calidad del etileno que se utilizó en la unidad U-2200 se mantuvo dentro de las especificaciones de producción de polietileno. El reciclaje se disminuyó hasta 350 lb/h con el fin de ablandar la resina a producir.

En promedio se cargó a la planta alrededor de 5927 lb/h de etileno, 59,8 lb/h de iniciador y aditivos para producir 5603 lb/h de polietileno, 348 lb/h de gas de reciclaje y oligómeros + drenaje de 30,6 lb/h, con un desbalance másico del 0,1% cerrando así el balance másico. La producción se dio a una tasa de conversión del 14,3% p/p normal para este reactor autoclave. En bodega se reportó un total de 116 Ton PRIME que fueron vendidas durante todo el año 2017 a 5 clientes diferentes (SigmaPlas S.A, Colombiana Industrial de Empaques, Plásticos Salfer, IALM y Cooperativa Multiactiva de plásticos Salfer).

6.3.1 Calidad de los productos. De acuerdo al análisis básico de 3 lotes (61 ton/lote) el laboratorio da visto bueno a la calidad de la resina 656. Como se detalla en la Tabla 10, cada variable se encuentra dentro la especificación y a su vez cumple con la exigencia del mercado. Durante la corrida no se presentaron contaminaciones por puntos negros y no se evidencia aumento de geles.

Tabla 10. Especificaciones y calidad de la resina 656

Propiedad		Especificación	Unidad	Promedio de los lotes
Densidad a 23°C		0,9207-0,9247	g/cm ³	0,9222
Índice de fusión		4,0-5,0	g/10 min	4,41
Contaminación	Grande	1,3 máximo	1/25 Kg	0
	Mediana	2,0 máximo	1/25 Kg	0
	Pequeña	2,5 máximo	1/8 de onza	0
Sílice		1080-1320	mg/Kg	1146
Erucamida		630-770	mg/Kg	683
Color (Índice de blancura)		55 mínimo	-	60,89
Granulación (malla 6-8)		93 mínimo	g/100 g	99,8
Geles	Grandes	3,0 máximo		2

Propiedad	Especificación	Unidad	Promedio de los lotes
Densidad a 23°C	0,9207-0,9247	g/cm ³	0,9222
Índice de fusión	4,0-5,0	g/10 min	4,41
	Medianos	15 máximo	4
	Pequeños	60 máximo	42

6.3.2 Desempeño de los principales equipos

Consumo energético: El consumo energético de la planta durante la producción reporta valores normales de consumo eléctrico, vapor, agua industrial y agua refrigerada.

Compresión: Los compresores C-2201/02 presentaron desempeño normal similar a la operación de la resina 640 y 641, sin eventos de seguridad de procesos.

Tabla 11. Relaciones de compresión del compresor Booster y primario

Etapa	Rc mín	Rc Diseño	Rc máx	Rc (Corrida 656)	Desviación
1RA BOOSTER	4,95	5,50	6,05	4,20	0,02
2DA BOOSTER	2,15	2,39	2,62	2,30	0,01
1RA PRIMARY	2,77	3,07	3,38	2,90	0,01
2DA PRIMARY	1,98	2,20	2,42	2,10	0,01
3RA PRIMARY	2,09	2,32	2,55	2,00	0,01

En los compresores secundarios la relación de compresión en la primera etapa reportó 3,26 y 3,17, y la segunda etapa valores de 2,28 y 2,21 con eficiencia mecánica promedio del 86 al 89% para los compresores C-2203 y C-2204 respectivamente como se observa en la Tabla 11.

Reactor: No hubo perturbaciones en las vibraciones del reactor por resina blanda, manteniéndose dentro de la tendencia habitual. Se esperaba menor consumo de corriente, se aumentó una agitación de resina blanda, como respuesta no se observó variación significativa de la corriente.

Extrusión: El promedio del amperaje del EX-2201 fue de 184 amperios mientras que para la resina 641 es de 194 el cual era esperado por el aumento del índice de

fluidez. Se aumentó la velocidad de extrusión (plan=40; real=63) para evitar acumulación en el SE-2202 sin realizar cambio de cuchillas. En la preparación de la cochada de aditivo de acuerdo al plan se adicionó anti-adherente (sílice, 450 lb) y deslizante (Erucamida, 280 lb) a una relación de 1,6.

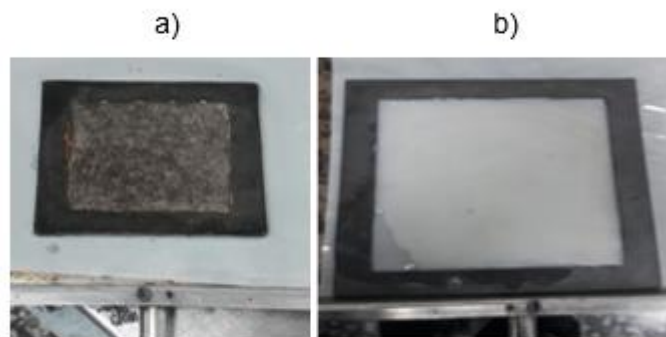
Intercambiadores de calor: Principalmente los equipos del sistema transferencia de calor de alta presión (3000 psig) durante la corrida ya presentaban ensuciamiento, esta fue de las razones por la cuales se programó la corrida justo antes realizarles limpieza que posteriormente ejecutó en mes de abril para arrancar la corrida de 683 A. Con una operación tan corta no se justificó el análisis de ensuciamiento de los mismos.

7. EVALUACIÓN DE LA MEZCLA BAGAZO DE HIGUERILLA – RESINA SINTÉTICA

De los resultados obtenidos en el DSC se puede inferir que las muestras tienen puntos de fusión de 111°C y puntos de cristalización de 93°C, por lo tanto, todas las muestras de los 3 lotes de resina 656 tienen las mismas propiedades térmicas, ya que no hay una variación significativa entre estas. Estos valores de temperatura coinciden con los reportados por la literatura para el polietileno de baja densidad. La máxima temperatura de uso de este material es de 100°C aproximadamente, para evitar fallas en el material por cambios en las propiedades mecánicas [41].

Los compuestos preparados en la extrusora de doble husillo del 5 y 10 %p/p (Figura 18), presentaron adherencia y una estructura compacta comparado con porcentajes superiores al 10 %p/p de residuo de higuierilla donde se presenta segregación de los materiales, así mismo, al adicionar mayor cantidad de este material biológico la superficie del compuesto presenta mayor irregularidad (impureza del bagazo) y colores oscuros. Para aplicaciones de película termoencogibles se busca que el material final mezclado con resina 656 mejore las propiedades, dentro de las cuales se esperan buenas propiedades ópticas.

Figura 19. Matriz en estado gel. a) Matriz al 10%, b) matriz al 5%



7.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

Durante la ejecución de las pruebas no se observó segregación ni cambios estructurales de los compuestos, en el ensayo de flotabilidad las dos muestras flotaron desplazando aproximadamente 2 mL de agua destilada cada una indicando que la mezcla es menos densa que el agua. Los resultados de los ensayos físicos para las dos muestras se presentan en la tabla 12.

Tabla 7. Resumen de la densidad e índice de fusión para los dos ensayos.

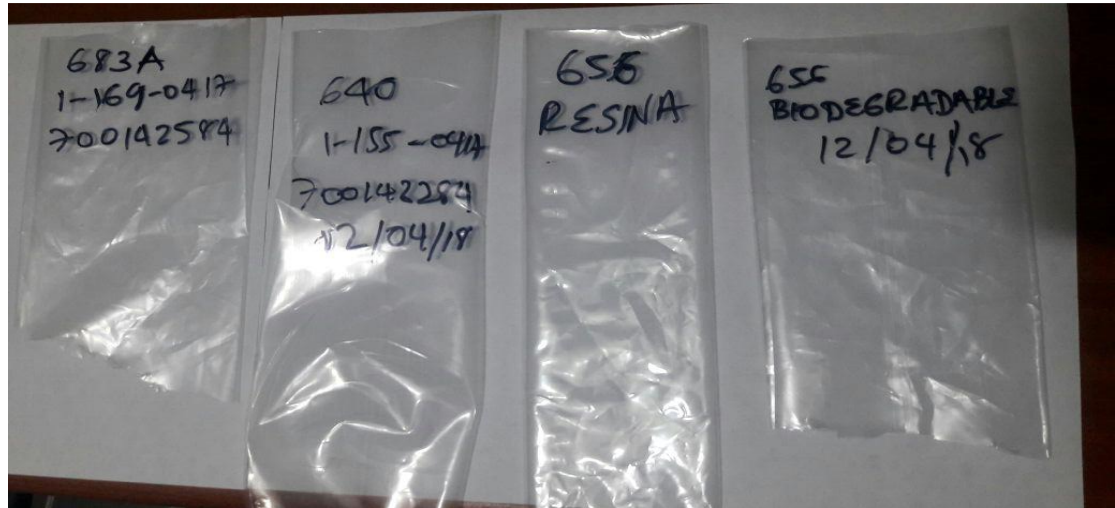
Resina		Método	Especificación	Unidad	Valor
Polifen 656	Densidad a 23 °C	ASTM D 792	0,9207-0,9247	g/cm ³	0,9222
	Índice de fusión	ASTM D 1238 a	3,80-5,20	g/10 min	4,41
Tipo A (10%p/p)	Densidad a 23 °C	ASTM D 792	-	g/cm ³	0,9238
	Índice de fusión	ASTM D 1238 a	-	g/10 min	4,33
Tipo B (5%p/p)	Densidad a 23 °C	ASTM D 792	-	g/cm ³	0,9230
	Índice de fusión	ASTM D 1238 a	-	g/10 min	4,38

La resina tipo A, pese a no tener buenas propiedades ópticas conserva el índice de fluidez de la resina orinal ubicándolo dentro de la especificación 3,8 – 5,2 g/10 min, de igual manera la densidad se ubica dentro del rango de la 656. Por tener alta concentración de bagazo de higuierilla no se hicieron pruebas de extrusión de bolsa (con el fin de evitar dañar y des-calibrar el equipo), sin embargo, podría ser utilizada por los transformadores finales, para aplicaciones donde no se requiera propiedades ópticas, el uso final no puede ser descrito debido a que requiere mayor cantidad de pruebas mecánicas. Para proponer si esta resina puede utilizarse en una determinada aplicación se tendría que hacer ensayos con la tecnología instalada de los clientes transformadores de tal manera que se pueda valorar la capacidad de procesamiento y las posibles afectaciones a los procesos y a la confiabilidad de las máquinas.

La resina tipo B, que tiene buenas propiedades ópticas (ver Figura 19) conserva las propiedades originales de la Polifen 656, con una ligera disminución del índice de

fluidez que de acuerdo a la corrida en planta es de 4,5 g/10 min. La resina pudo ser procesada en la extrusora por lo tanto existe la posibilidad de que pueda ser usada para alguna aplicación comercial.

Figura 20. Grados de película extruida, de izquierda a derecha: 683 A, 640, 656 y Tipo B.



7.2 PRUEBA DE ENVEJECIMIENTO

Los tres ensayos que se realizaron a las películas extruidas (ver Figura 19, biodegradable) a condiciones controladas reportaron los siguientes resultados:

En el ensayo uno, una masa de 3.6122 g que se introdujo en la Mufla a 80°C y durante 48 horas no evidencia cambios en su estructura o composición y al final de este ciclo reporta un peso 3.6112 g que equivale a una pérdida del 0,03% que no es representativa en términos de degradación por peso.

El segundo ensayo en el horno de calentamiento a 120°C durante 24 horas, la muestra degradada indica que el punto final de fusión de esta mezcla está en el

rango de los 120°C, de esta manera la prueba no fue representativa en la determinación del peso por fusión de la misma.

En el tercer ensayo otra muestra es pesada con un peso inicial el 3.6134 g y se introduce en el mismo horno, pero a 100°C (temperatura de degradación del LDPE) durante 24 horas culminado este tiempo se pesa nuevamente y se observa una leve disminución de su peso $W= 3.6028$ g lo que indica un porcentaje alrededor de 0.029% de pérdida. De acuerdo a este ensayo la resina 5/95 de LDPE/CC no muestra respuesta de degradación a temperaturas límite.

7.3 PRUEBA DE DEGRADACIÓN

Las muestras se retiraron del suelo el día 16 de abril de 2018 al transcurrir 20 días como se indica en la Figura 20. Se observa que el Polifen 641 mantiene sus propiedades ópticas características de este tipo de polímero, los bloques de tamaños 4cmx1cmx1cm presentan ataque biológico en la superficie lateral de la película, pérdida de la transparencia y una pérdida en masa del 0,846% en el ciclo de compostaje

Figura 21. Muestra de resina 5% w de bagazo de higuera en compostaje



En los dos casos el ataque biológico solo se da en las caras de los cortes transversales de las muestras fenómeno que se asocia a la exposición de la parte hidrófila del compuesto. En el bloque de 2cmx1cmx1cm, se observa un ataque progresivo en todo el volumen como se observa en la Figura 21 b), el porcentaje de pérdida de masa para esta muestra corresponde al 12% en peso.

Figura 22. Muestras de resina 5% w después de 24 horas. a) Muestras luego de la exposición en tierra. b) Muestra de mayor afectación.



Cabe mencionar que durante la aplicación de la prueba el clima en Barrancabermeja paso de caluroso con alta humedad 90% a un clima lluvioso del 95% de humedad relativa Con un tratamiento adecuado de tamaño de partícula a manera de hipótesis se podrían obtener mejores resultados.

8. CONCLUSIONES

La evaluación del desempeño del reactor mediante simulación concuerda con la calidad de las resinas producidas, los ajustes en la cinética en el factor pre-exponencial de la reacción de propagación son similares a los de autores como Soto (2010), tal que este parámetro afecta fuertemente la conversión del reactor y la distribución de pesos moleculares. De esta manera para cada grado de polímero bastó con un ajustar el factor pre-exponencial de propagación y la eficiencia del iniciador aumentando o disminuyendo según el grado de resina. Para el caso particular de la resina 656 con la sola variación del factor pre-exponencial no fue posible ajustar la respuesta molecular del polímero por lo tanto se requiere de una revisión bibliográfica más detallada donde se estudie el efecto de la cinética para resinas con índices de polidispersidad altos.

El desempeño de la planta fue adecuado para la producción de resina 656 y 683A conservando el consumo energético, servicios industriales y conversión del reactor similar a la 641. El ensuciamiento de los sistemas de enfriamiento de alta presión es similar al de la resina 641. Por otro lado, el aumento en el reciclo de para la prueba de 683^a aumentó considerablemente las vibraciones de los compresores SC-2202 que se traducen en oscilaciones en la presión de descarga, por lo tanto, la dificultad en la producción de esta resina a nivel de operaciones. A nivel de calidad, la resina perdió propiedades ópticas razón principal por la cual la resina fue degradada a F.E

El ensayo de abril es el segundo que se realiza en la planta, como se mencionó las altas vibraciones en los dos ensayos y el negativo del visto bueno por parte del laboratorio indican que existe dificultad en el procesamiento de esta resina. Contrario a los buenos resultados de la resina 656.

Las propiedades físico-químicas de la resina 656 cumplieron estrictamente con las especificaciones de calidad para su comercialización, donde se logró la venta total de 8,8 lotes equivalentes a 533,95 toneladas con una ganancia de 154 millones de pesos con respecto a la resina 641.

La corrida de producción de la resina 683 A no fue sostenible en el tiempo ni se cumplió con lo acordado en el plan de producción que era producir 500 toneladas en 8 días y sólo se alcanzó 3 días equivalentes a 200 toneladas, en cambio la resina 656 si alcanzó lo acordado en el plan y tuvo una sostenibilidad por 8 días.

Para la resina 656 en calidad PRIME algunos clientes indican obtener buenos resultados en transparencia y brillo que se observan durante el procesamiento. Esto se debe a que este polímero permite trabajar a menores temperaturas de fundido y al enfriarse más rápido la principal característica que más se aprecia es la transparencia.

Con el ensayo de índice de fluidez fue posible determinar que el material compuesto al 5%p/p puede ser procesado sin problemas en un método de producción industrial de aplicaciones de baja temperatura y fluidez como la extrusión. El ensayo por tratamiento térmico no reporta indicios de efectos de degradación, contrario a la evidencia por compostaje que en 20 días para un tamaño de compuesto 2cmx1cmx1cm se alcanzó una pérdida del 12% en peso. Este experimento no representa indicador de que el bagazo de higuera sea un acelerador de la degradación de la resina 656.

9. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar una consulta a los proveedores de Aspen Polymers para evaluar si en una versión superior a la 9 se encuentran disponibles las reacciones de descomposición del etileno y la formación de oligómeros de tal manera que se pueda obtener un modelo más realista del proceso. Esto trae como beneficio identificar futuros cuellos de botella en la planta y a los profesionales de proceso en la toma de decisiones en la eliminación del defecto.

Se recomienda identificar los cuellos de botella que provocaron las afectaciones de calidad de la resina 683 A y a su vez mantener vigilancia económica para la producción de esta resina en función de la caída de los precios del petróleo.

Se recomienda realizar la valoración de la resina mezclada con higuierilla mediante otros ensayos tipo como los ASTM D5338-92 e ISO / CD 14855 para diferentes grados 641, 656 y resinas F.E de cada resina comercial. Para futuros trabajos se recomienda diseño de experimento en diferentes tipos de suelos colombianos, condiciones climatológicas, tamaños, tipos de procesamiento final como películas o bolsas y de esta manera valor el potencial de degradación de este residuo agroindustrial proveniente de la extracción del aceite de higuierilla

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DOW CHEMICAL, Manual de operaciones planta de polietileno I/II, Barrancabermeja: Dow Chemical, 1970, pp. 528-531.
- [2] ECOPETROL; INELECTRA & SCHRADER CAMARGO, Descripción general del proceso, de Manual de operaciones planta Polietileno I, Barrancabermeja, Scharader Camrgo & Inelectra, 2008, p. 22.
- [3] GERENCIA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA, Manual de descripción de procesos de la unidad de Polietileno II, 0 ed., Barrancabermeja: RDW, 2012, p. 37.
- [4] O. VIGNART, Petroquímica y energía, Buenos Aires: Academia Nacional de Ingeniería, 2010, pp. 232-252.
- [5] RDW TECHNOLOGIES, Diagrama Grande de Control, Barrancabermeja: RDW Technologies, 2009.
- [6] ECOPETROL, INELECTRA & SCHRADER CAMARGO, Química del polietileno, de Manual de operaciones planta de polietileno I, vol. 3, Barrancabermeja, Schrader Camargo, 2008, p. 27.
- [7] W. MAN CHAN, P. E. GLOOR Y A. E. HAMIELEC, A kinetic model for olefin polymerization high-pressure autoclave reactors, AIChE Journal, vol. 39, nº 1, p. 16, 1993.
- [8] M. GHIASS Y R. A. HUTCHINSON, Simulation of Free Radical High-Pressure Copolymerization in a Multizone Autoclave: Model Development and Application, Marcel Dekker, Inc., Ontario, 2003.
- [9] W.-M. CHAN, P. E. GLOOR Y A. E. HAMIELEC, A kinetic model for olefin polymerization in high-pressure autoclave reactors, AIChE Journal, vol. 39, nº 1, pp. 111-126, 1993.

- [10] E. CALIANI, M. CAVALCANTI, L. LONA Y F. FERNADES, Modeling and simulation of high-pressure industrial autoclave polyethylene reactor, *eXPRESS Polymers Letters* , vol. 2, n° 1, pp. 57-64, 2008.
- [11] A. KEHINDE, M. USUMAN, M. EDOGA Y R. OWALABI, Emerging Issues in the Mechanisms of High Pressure Free Radical Ethylene Polymerization: A Review, *American Journal of Polymer Science*, vol. 2, n° 5, pp. 91-101, 2012.
- [12] P. E. GLOOR, An investigation of polyolefin manufacturing technology mathematical modelling of polymerization and polymer modification processes, Paul Edwin Gloor, Ontario, 1993.
- [13] H. J. LEE, Y. K. YEO Y J. Y. CHANG , Modeling of Industrial High Pressure Autoclave Polyethylene Reactor Including Decomposition Phenomena, *Korean J. Chem Eng*, vol. 2, n° 17, pp. 223-229, 2000.
- [14] W. ZHOU, E. MARSHALL Y L. OSHINOWO, Modeling LDPE Tubular and Autoclave Reactors, *Ind. Eng. Chem. Res*, vol. 40, n° 23, pp. 5533-5542, 2001.
- [15] S. X. ZHANG , N. K. READ Y W. H. RAY , Runaway Phenomena in Low-Density, *AIChE Journal*, vol. 42, n° 10, p. 15, 1996.
- [16] N. READ, S. X. ZHANG Y W. H. RAY, Simulations of a LDPE Reactor Using Computational Fluid Dynamics, *AIChE Journal*, vol. 43, n° 1, pp. 104-117, 1997.
- [17] A. AZUMI Y N. AZIZ, Low Density Polyethylene Tubular Reactor Modeling: Overview of the Model Developments and Future Directions, *International Journal of Applied Engineering Research*, vol. 11, n° 19, pp. 9906-9913, 2016.
- [18] A. KEHINDE, M. USMAN, M. EDOGA Y R. OWALABI, Emerging Issues in the Mechanisms of High Pressure Free Radical Ethylene Polymerization: A Review, *American Journal of Polymer Science*, vol. 5, n° 2, pp. 91-101, 2012.
- [19] A. KRALLIS, P. PLADIS Y C. KIPARISSIDES, Prediction of the Bivariate Molecular Weight-Long Chain Branching Distribution in High-Pressure Low-Density Polyethylene Autoclaves, *Macromolecular Theory and Simulations*, n° 16, pp. 593-609, 2007.

- [20] E. TOPALIS, P. PLADIS, C. KIPARISSIDES Y I. GOOSSENS, Dynamic modelling and steady- State multiplicity in high pressure multizone LDPE autoclaves, Chemical Engennering Science, vol. 51, nº 10, pp. 2461-2470, 1996.
- [21] BASELL, Polietileno-Productos y propiedades, 2016.
- [22] ASPEN TECHNOLOGY, Conceptual design and optimization of polymerization processes, Bedford, 2017, p. 5.
- [23] J. J. SANTANA RODRÍGUEZ Y V. F. MENA GONZÁLES , Introducción a Aspen Hysys, Las Palmas de la Gran Canaria: Servicio de Publicaciones y Difusión Científicade la ULPGC, 2016.
- [24] ASPEN TECHNOLOGY, Polymers Plus. Polymer process modeling, vol. 1, California: Élan Computer Group, Inc., 1999, p. 452.
- [25] O. BUHLER Y J. VIDAL, Tecnología de las poliolefinas, Instituto del Plástico Argentica, 2008. [En línea].
- [26] J. D. SIERRA MUÑETÓN , Factibilidad técnica para el desarrollo de nuevos grados en la planta de polietileno o nuevos productos con base en el LPDE, Ecopetrol, Piedecuesta, 2014.
- [27] BRASKEM, Filmes Stretch e Shrink, [En línea]. Disponible en: www.braskem.com.br. [Último acceso: 2017].
- [28] R. GROSS Y B. KALRA, Biodegradable polymers for the enviroment., Science, vol. 297, nº 5582, pp. 803-807, 2002.
- [29] K. HAMAD, M. KASEEM Y F. DERI, Melt rheoogy of poli (lactic acid)/low density polyethylene polymers blends. Advances in Chemical Engineering and Science, vol. 1, pp. 208-214, 2011.
- [30] Y. ZHENG , E. GUPTA, M. ZAIDI Y GOELI R, Studies on biodegration of LDPE film in the presence of potential bacterial consotia enriched soil., Biologija, nº 57, p. 141.147, 2011.

- [31] G. BURLEIN Y M. ROCHA , LDPE/PHB blends filled with castor oil pressed cake, *Materials Research*, vol. 17, nº 1, pp. 203-212, 2013.
- [32] N. PAJAK Y J. KARZ, Biodegradation of pre-agent modified polyethylene films. In: *Scanning electron microscopy 32: Structure and properties of biodegradable polymer composites material*, pp. 643-670, 2012.
- [33] LACERDA, RS; Bittante , AMQB; Chambi, H; Gomide , CA; Moraes, ICF; Carvalho, RA,; Castor bean cake as raw material for biodegradable material, [En línea]. Disponible en: <http://www.icef11.org/contents/paper/fms/FMS174.pdf>. [Último acceso: 2017].
- [34] A. MACHADO, C. RIBERIO, D. FREIRE, L. CUNHA, L. CASTIHO Y M. DIAS, Material compósito contendo material termoplástico e material protéico e processo de obtencao. Patente Brazil Patent BR PI0804101-6 A2, 06 Julio 2010.
- [35] X. INGLÉS SALVADO, Modelización y simulación numérica de flujo reactivo en reactores autoclave de PEBD, Tarragona: Universitat Rovira I Virgili, 2014, p. 28.
- [36] G. HENDRICKSON, Simulation of a LDPE Autoclave Reactor with Polymers Plus, Kingwood, 2008, p. 20.
- [37] C. A. BECERRA Y G. A. MAVARES , Evaluación del comportamiento de un reactor autoclave bajo un nuevo esquema de alimentación de iniciadores en la planta de PEBD, Maracaibo, 2009.
- [38] D. A. SOTO GÓMEZ, Análisis del mezclado en un reactor de polimerización de etileno, Medellín, 2013.
- [39] ARKEMA INNOVATE CHEMESTRY, Organic Peroxides / High Polymers, Arkema, 2014. [En línea]. Disponible en: www.arkema.com.
- [40] B. FOLIE Y M. RADOSSZ, Phase equilibria in high pressure polyethylene technology, *Ind Eng Chem Res*, nº 34, pp. 1501-1516, 1995.

- [41] K. Y. PATIÑO JAIMES Y G. E. RAMIREZ CABALLERO, Informe de resultados del análisis realizado en el calorímetro diferencial de barrido, Piedecuesta, 2017, p. 23.
- [42] D. MUHAMMAD Y N. AZIZ, Simulation and sensitivity study of industrial low density polyethylene tubular reactor, Chemical Engineering Transactions, vol. 56, pp. 757-762, 2017.
- [43] Y. GUERRIERI, K. PONTES, G. COSTA Y M. EMBIRUCU, A survey equations of state for polymers, polymerization, InTech, 2012.
- [44] C. G. MEJÍA BRICEÑO, Presentación de Mercado Resinas 683 y 653. VCM - Gerencia de Petroquímicos e Industriales, Bogotá, 2015.
- [45] ICI, Fabricación de Polietileno por el proceso ICI, Inglaterra: Simon Carves, 1996, p. 400.
- [46] ICIP, Estado del arte de procesos de producción de aplicaciones especializadas, de polietileno de baja densidad, Medellín, 2013.
- [47] C. ISTVÁN, LDPE Technology, 2010.
- [48] F. BUBACK, J. KASCHTA, H. MUNSTEDT Y F. BECKER, Influence of molar mass distribution and long-chain branching on strain hardening of low density polyethylene, Rheol Acta, 2009.
- [49] MASAOKI, Y. MASAYUKI Y TAKAHASHI, Rheological properties of low density polyethylene produced by tubular and vessel processes, Polymer, vol. 42, nº 21, pp. 8663-8670, 2002.
- [50] A. MEJÍA PONCE DE LEÓN, Mercado Heavy Duty. Polietileno -LDPE. Análisis económico del proyecto resina 683 y 683A, Barrancabermeja, 2016.
- [51] M. NEILEN Y J. BOSCH, Tubular LDPE has extrusion coating future, SABIC Europe, 2007.
- [52] M. KISZKA, M. MEILCHEN Y M. MCHUGH, Modeling high pressure gas-polymer mixtures using the Sanchez-Lacombe equation of state, Journal of Applied Polymer Science, vol. 36, pp. 583-597, 1988.

- [53] P. TACKS Y J. TACKS, Chain architecture of LDPE as function of molar mass using size exclusion chromatography and muty-angle laser light scattering (SEC-MALLS), vol. 39, nº 14, pp. 3109-3113, 1998.
- [54] R.-J. MULLER, ARTIST, Biodegradability od Polymers: Regulations and methods for testing. [Art]. Gesellschaft f,r Biotechnologische Forschung mbH, Braunschweig,, 2015.
- [55] M. F. VALERO , Y. ORTEGÓN Y Y. USCATEGUI, Biopolímeros: Avances y perspectivas, Dyna, vol. 80, nº 181, pp. 171-180, 2013.
- [56] L. SPERLING Y V. MISHRA, The current status of interpenetrating polymes networks, Polym Advance Technology, vol. 4, nº 7, pp. 197-208, 1996.
- [57] INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETROLÉO, ICP, Modelo de polimerización a alta presión, Centro de innovación y tecnología en refinación, petroquímica y biocombustibles., Piedecuesta, 2013.
- [58] O. KHARE, Biodegradation of high density polyethylene and poly(L-lactic acid) blends and poly(L-lactic acid) blends, PUNJAB, 2013.
- [59] D. CASTIELLO, Polyethylene-collagen hydrolizate thermoplastic blends a new reutilization route to transform a waste of the leather industry into environmentally degradable plastics, de U.O Consorzio INSTM, Pisa, 2006.
- [60] G. Hinrichsen, A. Mohanty y M. Misra, «Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview,» Macromolecular materials and engineering, nº 276, pp. 1-24, 2000.

BIBLIOGRAFIA

ARKEMA Innovate Chemistry. Organic Peroxides / High Polymers. (Arkema)
Disponible en: www.arkema.com, 2014.

ASPEN TECHNOLOGY. Polymers Plus. Polymer process modeling. California: Élan
Computer Group, Inc. Vol 1. 1999

ASPEN TECHNOLOGY. Conceptual design and optimization of polymerization
processes. 5. Bedford, United States. Disponible en: www.aspentech.com. 2017.

BUHLER, O., & VIDAL, J. Tecnología de las poliolefinas. (Instituto del Plástico
Argentina). 2008

BURLEIN, G., & ROCHA, M. LDPE/PHB blends filled with castor oil pressed cake.
Materials Research, 17(1), pp 203-212. 2013

CASTIELLO, D. Polyethylene-collagen hydrolizate thermoplastic blends a new
reutilization route to transform a waste of the leather industry into environmentally
degradable plastics. U.O Consorzio INSTM. Pisa.2006

CHAN, W.-M., GLOOR, P., & HAMIELEC, A. A kinetic model for olefin
polymerization in high-pressure autoclave reactors. AIChE Journal, 39(1), 111-126,
1993.

DOW CHEMICAL. Manual de operaciones planta de polietileno I/II.
Barrancabermeja: Dow Chemical.1970

ECOPETROL, INELECTRA & SCHRADER CAMARGO. Química del polietileno. En Manual de operaciones planta de polietileno I. Barrancabermeja: Schrader Camargo. Vol. 3, pág. 27, 2008.

ECOPETROL; INELECTRA & SCHRADER CAMARGO. Descripción general del proceso. En Manual de operaciones planta Polietileno I. Barrancabermeja: Scharader Camrgo & Inelectra. pág. 22, 2008.

GERENCIA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA. (2012). Manual de descripción de procesos de la unidad de Polietileno II. Barrancabermeja: RDW. Recuperado el 03 de 09 de 2016

HENDRICKSON, G. Simulation of a LDPE Autoclave Reactor with Polymers Plus. 20. Kingwood. 2008.

ICI. Fabricación de Polietileno por el proceso ICI. Inglaterra: Simon Carves.1996.

MASAOKI, MASAYUKI, Y., & TAKAHASHI. Rheological properties of low density polyethylene produced by tubular and vessel processes. Polymer, 42(21), pág. 8663-8670, 2002.

MUHAMMAD, D., & AZIZ, N. Simulation and sensitivity study of industrail low density polyethylene tubular reactor. Chemical Engineering Transactions, 56, 757-762. doi:10.3303/CET1756127. 2017.

NEILEN , M., & BOSCH, J. Tubular LDPE has extrusion coating future. SABIC Europe.2007.

RDW TECHNOLOGIES. Diagrama Grande de Control. Barrancabermeja: RDW Technologies, 2009.

SOTO GÓMEZ, D. Análisis del mezclado en un reactor de polimerización de etileno. Tesis de maestría para optar al título de Magíster en Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia- Sede Medellín, Departamento de Proceso y Energía, Medellín.2013

ANEXOS

Anexo A. Tecnología Autoclave en el mundo para el LDPE

FABRICANTE	REFERENCIA	INDICE DE FLUIDEZ	ADITIVOS
Ecopetrol	POLIFEN 683 A	0,30	Antibloqueo
Ecopetrol	POLIFEN 683	0,56 – 0,84	Antibloqueo
BRASKEM	TX7003	0,27	No contiene Aditivos
BRASKEM	LD7000A	0,34	No contiene Aditivos
SASOL	LT033	0,33	Contiene Antioxidante
LOTRENE	FB3003	0,30	No contiene Aditivos
REPSOL	PE-033	0,30	Contiene Antioxidante
LUPOLEN	2420D	0,25	No contiene Aditivos
LAPOLENE	LD025-A	0,25 – 0,35	Antibloqueo
HANWHA	5302	0,30	Antioxidante-Antibloqueo
EXXON MOBIL	LD165BW1	0,33	No contiene Aditivos
CYNPOL	LD4083	0,25	No contiene Aditivos
INNOPLUS	LD2420D	0,27	No contiene Aditivos
WESTLAKE	EF 601 AA	0,25	No contiene Aditivos
PETROTHENE	NA940000	0,25	No contiene Aditivos

Fuente: Gerencia de Petroquímicos Industriales de Ecopetrol año 2015

Anexo B. Portafolio de productos de Ecopetrol S.A.

Resina	Proceso / Propiedad clave	Usos
640	Extrusión y procesos de soplado e inyección. Tiene una excelente resistencia a la ruptura	Fabricación de mediana resistencia, envases para medicinas líquidas y películas para uso en la agricultura y construcción
641	Extrusión de películas de múltiple uso (acapara el 95% de la producción). Excelentes propiedades mecánicas y ópticas	Bolsas de mercado, panadería, alimentos, forros de cuaderno y otros usos. Bolsas semi-industriales y empaques de alimentos en procesos de sellado automático, solas o en mezclas con resinas de última tecnología, dependiendo del nivel de exigencia de las empacadoras
656	Extrusión de películas. Alta transparencia, alto brillo, excelente estiramiento, sellabilidad y propiedades ópticas	Fabricación de fundas, bolsas para confecciones, empaques de alimentos y en general para artículos que requieren excelente presentación.
683	Películas de alta resistencia	Fabricación de sacos de uso pesado, empaque de alimentos congelados, películas termoencogibles, cubiertas para invernadero, empaques para alimentos congelados y películas termoencogibles
683 A	Película de alta resistencia	Apropiada para la manufactura de piezas mecánicas, sacos para uso pesado, empaque de alimentos congelados, películas termoencogibles y cubiertas para invernaderos

Anexo C. Tecnología en el mundo de producción de biopolímeros

Tipo compuesto	Fabricante	Nombre comercial
Cellulose acetate	Mazzucchelli	BIOCETAm
	Planet Polymer	EnviroPlasticm-Z
Copolyester	Eastman	Ecoflex
	Easter	Bio
Polycaprolactone	Planet Polymer	Enviroplasticm-C
	Solvay	CAPA
	Union Carbide	TONE
	Birmingham Polymers	Poly(e-caprolactone)
Poly(ester amide)	Bayer	BAK 1095
	Bayer	BAK 1095
Poly(ethylene terephthalate)	DuPont	Biomax
Polyglycolide (PGA)	Alkermes	Medisorb
	Birmingham Polymers	Poly(glycolide)
	Boehringer Ingelheim	Resomer
	PURAC	PURASORB
Polyhydroxyalkanoates (PHA)	Metabolix	PHA
	Biomer	Biomer
	Monsanto	Biopol
Poly(lactic acid) (PLA)	Alkemers	Medisorb
	Birmingham Polymers	Poly(L-lactide) & Poly(DL-lactide)
	Boehringer Ingelheim	Resomer
	Cargill Dow Polymers	EcoPLA
	Chronopol	Heplon
	Hygail	PLA
	Neste	Poly(L-lactide)
	PURAC	PURASORB
Poly(vinyl alcohol) (PVOH)	Idroplast	Hydrolenem
	Novon	Aqua-NOVON
	Planet Polymer	Aquadro
	Texas Polymer	Vinex
Starch & starch blends	AVEBE	Paragon
	BioPlastic (Michigan)	Envar
	BIOTEC	Bioplastm, Bioflexm, Biopurm
	Buna Sow Leuna	Sconacellm
	Earth Shell	Starch-based composite
	Midwest Grain	Polytriticum 2000
	Novamont	Mater-Bi
Novon	Poly-NOVON	
Starch Tech	ST1, ST2, ST3	

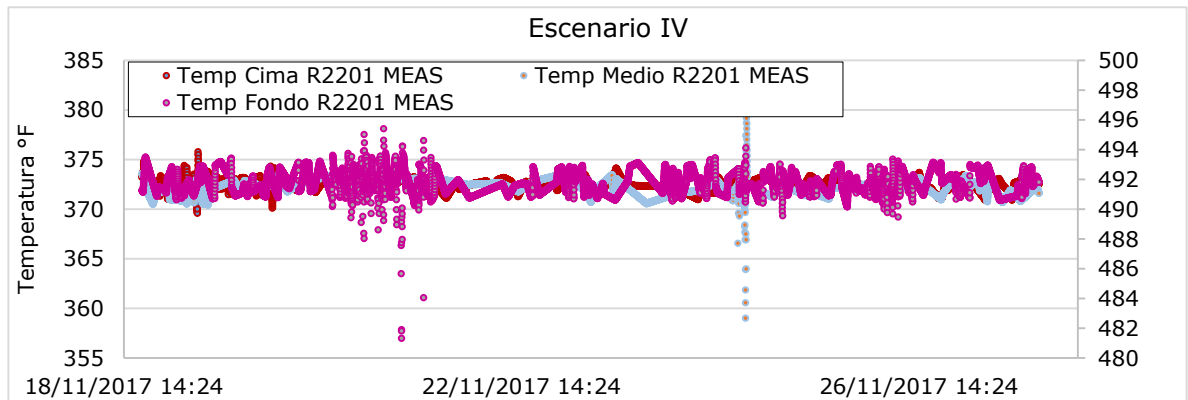
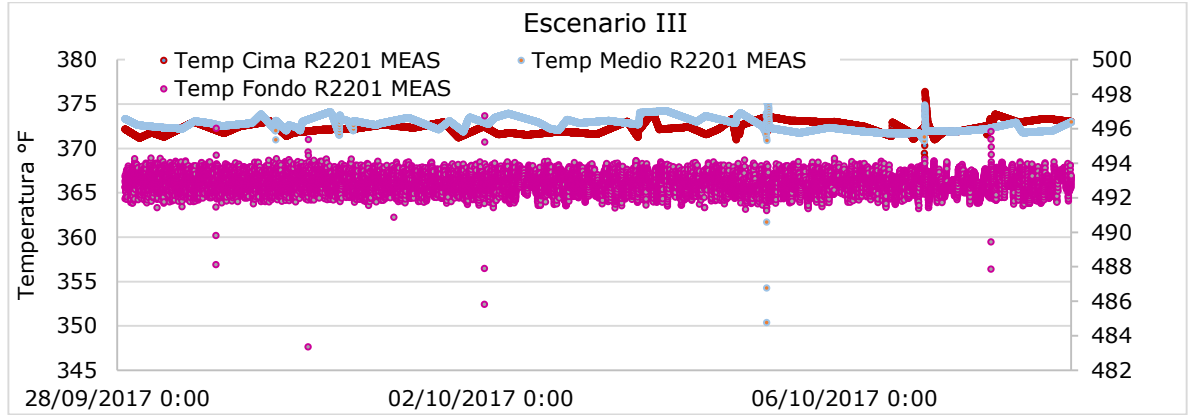
Other blends	Alkermers (Colorado)	Medisorbm
	Bio Plastic	Biocomposite material
	Birmingham Polymers	Poly(DL-lactide-co-caprolactone) & Poly(DL-lactide-co-glycolide)
	Birmingham Polymers	Resomerm
	Boehringer	EnviroPlasticm-U
	Planet Polymer	PURASORB
	PURAC	PURASORB

Anexo D. Constantes cinéticas del mecanismo de reacción

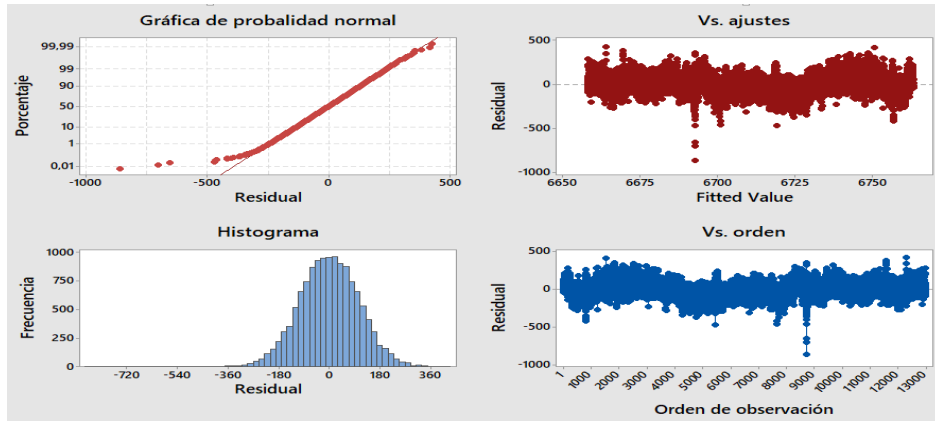
Reacción	Ko (m ³ /kmol/s)	Ea(J/Kmol)	Va(m ³ /kmol)
Terbutil peroxiacetato (TPA)	-	-	-
Terbutil peroxipivalato (TPPI)	-	-	-
1. Iniciación de cadena	2,50E+08	3,53E+07	-
2. Propagación de cadena	2,50E+08	3,53E+07	-0,0197
3. Transferencia de monómero a cadena	5,82E+05	4,63E+07	-0,0197
4. Transferencia de polímero a cadena	9,00E+07	5,04E+07	0,0044
5. Eccisión Beta	1,80E+08	5,21E+07	-0,0197
6. Terminación por desproporción	2,00E+09	4,19E+06	0,013
7. Terminación por combinación	2,00E+09	4,19E+06	0,013
8. Ramificación de cadena corta	1,54E+09	4,58E+07	-0,0235

Fuente: Hendrickson (2008) [36]

Anexo E. Perfiles de temperatura del reactor R-2201



Anexo F. Gráfica cuatro en uno para el flujo de carga



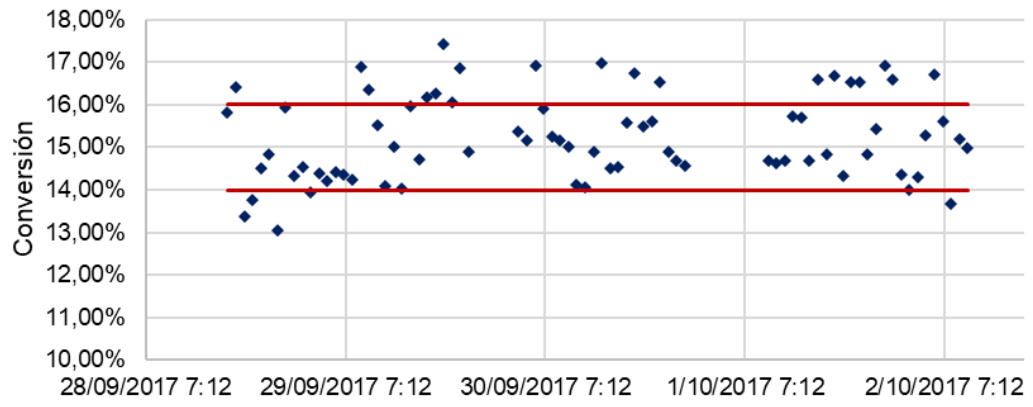
Anexo G. Composición de la carga de etileno al reactor

Componente	Unidad	Promedio	% mol	Fracción molar
Oxígeno	ppmv	1,57	1,57E-04	3,00E-06
Nitrógeno	ppmv	4,61	4,61E-04	4,00E-06
CO	ppmv	0,03	3,08E-06	1,00E-08
CO2	ppmv	900,44	9,00E-02	6,00E-06
Metano	ppmv	285,14	2,85E-02	3,00E-05
Etano	ppmv	59,39	5,94E-03	9,00E-07
Acetileno	ppmv	0,01	1,00E-06	1,00E-07
Hidrogeno	ppmv	0,05	5,23E-06	1,00E-08
Etileno	%mol	99,87	99,87	0,9999

Anexo H. Matriz de datos para la sintonización del modelo a estado estacionario

Fecha	Flujo de carga	Temp cima	Temp medio	Presión R2201 MEAS	Temp Cima R2201	Temp Medio R2201	Temp Fondo R2201
28/09/2017 03:23	7159	112	104	17861	372	373	493
28/09/2017 03:24	7129	112	104	17860	372	373	492
28/09/2017 03:41	7071	112	104	17779	372	373	492
28/09/2017 05:31	6860	111	103	17781	371	373	493
28/09/2017 11:49	7190	112	106	17954	371	372	493
28/09/2017 12:43	7011	111	106	17911	371	372	493
28/09/2017 16:13	7100	111	106	17923	372	372	492
29/09/2017 05:58	6980	111	105	17944	372	373	493
29/09/2017 06:45	6562	112	105	17867	372	373	493
29/09/2017 07:04	6770	112	106	17873	372	373	493
29/09/2017 13:32	7041	120	111	17858	373	374	493
30/09/2017 12:39	6620	120	111	17870	372	373	493
01/10/2017 18:51	6800	119	112	17861	371	372	493
02/10/2017 04:06	6920	121	109	17778	372	374	493
02/10/2017 04:10	6740	121	109	17797	372	374	493
02/10/2017 05:58	6830	121	110	17841	372	374	494
04/10/2017 06:10	6950	120	109	17831	372	373	492
04/10/2017 19:36	6531	117	109	17798	372	373	493
04/10/2017 19:53	6499	119	111	17969	372	374	493
05/10/2017 07:06	6891	120	111	17983	373	372	493
06/10/2017 21:26	6591	126	111	18080	376	373	493
07/10/2017 17:30	6680	122	113	18165	374	373	492
07/10/2017 20:50	6650	124	112	18084	373	373	492
08/10/2017 03:39	6711	125	113	18076	373	372	492

Anexo I. Conversión simulada del reactor R-2201



Anexo J. Caracterización de la corriente de reciclo U-2000

Componente	Unidad	Promedio	% mol	Fracción Real	Fracción Simulada
Oxígeno	ppmv	2,84	3,00E-04	3,00E-06	3,20E-05
Nitrógeno	ppmv	3,7	4,00E-04	4,00E-06	4,27E-05
CO	ppmv	0,01	1,00E-06	1,00E-08	1,07E-07
CO2	ppmv	5,89	6,00E-04	6,00E-06	6,31E-05
Metano	ppmv	25,66	3,00E-03	3,00E-05	3,19E-04
Etano	ppmv	0,92	9,00E-05	9,00E-07	9,38E-06
Etileno	%mol	99,99	99,99	0,9999	0,99936
Acetileno	ppmv	0,13	1,00E-05	1,00E-07	1,05E-06
Hidrogeno	ppmv	0,01	1,00E-06	1,00E-08	1,07E-07

Anexo K. Análisis básicos de las resinas

PROPIEDAD		TIPO DE RESINA			UNIDAD	METODO
		641	656	683A		
Color		55 mínimo	55 mínimo	55 mínimo	WI (Índice de Blancura)	DOW OP 546 o ASTM D6290
Contaminaciones	Grande	-	1,3 máximo	1,3 máximo	1/25 Kg	DOW OP 1
	Mediana	1,3 máximo	2,0 máximo	2,0 máximo	1/25 Kg	
	Pequeña	2,0 máximo	2,5 máximo	2,5 máximo	1/8 onza	
Granulación (malla 6-8)		93 mínimo	93 mínimo	93 mínimo	g/100g	ASTM D1921A
Densidad a 23°C		0,9203 - 0,9243	0,9207 - 0,9247	0,9208 - 0,9248	g/cm3	ASTM D729
Geles	Grande	4,0 máximo	4,0 máximo	4,0 máximo	gel/1000 in2	DOW OP 50 o ASTM D3351
	Mediana	19 máximo	19 máximo	19 máximo		
	Pequeña	75 mínimo	75 mínimo	75 mínimo		
Índice de fusión (MI)		1,70 - 2,30	3,80 - 5,20	0,20 - 0,40	g/10 min	ASTM D1238A
Sílice		1069 - 1444	1026 - 1386	1060 - 1440	ppm	DOW OP 74 o ASTM D5630
Erucamida		630 - 770	641 - 866	-	ppm	DOW OP 32
Naugard		-	-	240 - 360	ppm	DOW OP 32

Anexo L. Resumen de las tareas para la producción de la resina 683 A

Procedimiento para la fabricación de Polifén 683A
Revisión y aprestamiento de equipos
Revisión y aprestamiento de compresores
Revisión y aprestamiento de extrusora: Revisar límites de corte de baja y alta presión en el cabezal del extrusor Verificar estado de operación del cortador y estado de las cuchillas Verificar funcionamiento del motor del extrusor Revisar inventario de cuchillas para el cortador CU2201 y programar cambio, para iniciar la producción con cuchillas nuevas
Revisar el inventario de estatores de las bombas de inyección de aditivo P2232 A/B, con el fin de disponer de repuesto ya que el desgaste por manejo de aditivo es mayor en ausencia de erucamida
Revisar eficiencia térmica de los intercambiadores E2208 A/B y E2203/04/05
Revisión y calibración del control de nivel LRC2201
Revisar inventario de discos de ruptura para cambio (discos calibrados a 35 psig) y el lazo de control de presión del separador SE2202, PRC2204
Caracterización física del Naugard (color) antes de la preparación de aditivos y revisar curva de calibración para el Naugard (antioxidante) para el espectrofotómetro infrarrojo.
Monitoreo de carga a la sección de fraccionamiento de Etileno II, CR41009-2, contaminantes en etileno de cima T4105, CR41010-2 y contaminantes en carga de polietileno CR2201-1.
Verificar estado de las válvulas para suministro de vapor de 235 psig al cabezal de 150 psig, para garantizar el suministro de vapor de este nivel de presión a los separadores SE2201/02 y extrusor EX2201
Mantenimiento al chorro 2 del CR2201, que se emplea para monitorear contaminantes en la corriente de reciclo y revisión del FRC2201 que controla el reciclo a Etileno II
Cambio a Polifén 683A
Preparar la cochada para resina 683 con 16 horas de anticipación al cambio de resina 640 a 683 para tener disposición de la misma en el momento de la inyección
Drenar y lavar con aceite el tambor de inyección de aditivos DS2202B antes de traspasar la cochada para la resina 683. Lavar la línea de aditivos con aceite y drenar hasta el SE2201 antes de iniciar la inyección de la cochada para resina 683
Estabilizar la planta Poli (Producir al menos 4 días de Polifén 640)
Traspasar la cochada preparada de aditivo para resina 683 al tambor DS2202B e iniciar la inyección del aditivo simultáneamente con el ajuste de las condiciones operacionales en planta
Ajustar condiciones en el sistema de reacción y de extrusión: Revisar calentamiento a las líneas de transferencia entre el reactor y los separadores Mantener el sistema de grasa fuera de servicio Mantener bajos niveles en los separadores Comunicar a Etileno II, el inicio de producción de resina 683 Disminuir lentamente la temperatura de fondo Aumentar gradualmente el flujo de etileno reciclo para purificar el etileno carga al reactor para disminuir el MI Monitorear en todo momento la presión de succión de los compresores de alta, para evitar caídas drásticas del sistema de 3000 psig. Comenzar a aumentar temperatura en el barril del extrusor EX2201, controlar entre: 392 - 404°F Incrementar la presión en el reactor Comenzar a inyectar aditivo a la resina producida Una vez se ajustado el MI, verificar variación en la conversión para ajustar la inyección de aditivos Revisar amperaje del motor del extrusor: no sobrepasar 630 A (Amperaje típico Polifén 683: 338 y 406 A) Realizar seguimiento al consumo de iniciadores
Monitorear la calidad del Polifén 683A durante la corrida

Anexo M. Resumen de las tareas para la producción de resina 656

Procedimiento para la fabricación de Polifen 656

Verifique alistamiento de equipos para producir resina 656

Ajustar velocidad del cortador a 1000 rpm para evitar su disparo

Toma de datos de temperatura y vibración del motor del cortador

Verifique comportamiento en el reactor R2201

Ajuste condiciones operacionales para producir Resina 656:

- Comunique al tablerista de lado frío de Etileno II, Jefe de Turno, CCP y laboratorio el inicio de producción de resina 656 en Polietileno I. Se prevé disminución de reciclo hacia Etileno II y menor consumo de corriente en el SMEX2201 y SMR2201.
- Verifique que el sistema de media presión esté controlado en 3000 psig.
- Ajuste niveles en los separadores de baja SSE2202 y alta SSE2201 entre 8-15%.
- Cierre gradualmente de 50 lb/h cada ½ hora el flujo de reciclo de gas a etileno II en FIC-22001 hasta alcanzar un flujo de 350 lb/h con el fin de aumentar los contaminantes internos y comenzar el ablandamiento de la resina. Realice seguimiento a control de MI de acuerdo a programación de laboratorio antes de hacer cada ajuste.
- Realice seguimiento al comportamiento del MI obtenido con el último ajuste de reciclo (350 lb/h) durante las dos horas siguientes de operación.
- Ajuste la temperatura de reacción en el TIC 22001A en 370°F, TIC 22001B en 375°F, TIC 22001C en 492°F.
- Baje gradualmente la presión al SR-2201 de a 100 psig cada 40 minutos hasta ajustar MI a 3.0 de acuerdo a dato de laboratorio. Estabilice y evalúe las condiciones de operación durante dos horas manteniendo un MI=3.0.
- Verifique variaciones de presión en cabeza, % de carga (PLC), corriente del motor del extrusor SEX2201; SCU2201; SR2201; SC2201/03/04 en DCS y multilink. Realizar ajuste en caso de ser necesario
- Realice verificación del comportamiento del extrusor (Corriente, presión en la cabeza, corriente del cortador, granulometría) de manera continua para evaluar la necesidad de colocar agua de enfriamiento a la primera y/o segunda camisa del barril de extrusor según se requiera.
- Verifique variaciones en flujo, temperatura de agua granulación e inspección visual de flujo de polímero a través mirilla de inspección visual ubicada en cámara de corte y granulometría.

- Baje gradualmente la presión al SR-2201 de 100 psig cada 40 minutos hasta ajustar MI a 4.0 de acuerdo a dato de laboratorio. Estabilice y evalúe las condiciones de operación durante dos horas manteniendo un MI=4.0
- Realice verificación del comportamiento del extrusor (Corriente, presión en la cabeza, corriente del cortador, granulometría) de manera continua para evaluar la necesidad de seguir colocando agua de enfriamiento a la primera y/o segunda camisa del barril de extrusor según se requiera.
- Realice nuevamente ajuste gradual de presión reactor de a 30 psig hasta llevar MI al valor ideal para la resina 656 de 4,5 (valor entre 4 y 5 de MI); mantenga nivel mínimo en el SSE-2201 (8%)
- Realice verificación del comportamiento del extrusor (Corriente, presión en la cabeza, corriente del cortador, granulometría) de manera continua para evaluar la necesidad de seguir colocando agua de enfriamiento a la primera y/o segunda camisa del barril de extrusor según se requiera.
- Mantenga sistema de media presión a la salida del SSE2201 en máximo 3000 psig y verifique constantemente variación de temperatura de los SE2208A/B a la entrada (TI 22017 mínimo en 510°F) y salida (TI 22018 mínimo en 280°F)
- Verifique permanentemente nivel en el SSE-2201 (8-10%).
- Verifique con el laboratorio análisis de densidad del producto, en caso de requerirse se debe analizar ajuste de temperatura en el fondo del reactor.
- Monitoree en todo momento la presión de succión de los compresores de alta, para evitar aumento drástico del sistema de 3000 psig.
- Realice monitoreo en nivel en SSE2201 y operación de la válvula LICV22001.
- Verifique temperatura en el barril del extrusor SEX2201, controlar entre: 392 - 404°F.
- Solicite análisis de Geles cada hora cuando ya se haya alcanzado el MI objetivo. Durante el tiempo en que se alcanzan las condiciones deseadas de calidad del producto, y se estabilicen las variables de proceso, los ajustes deben ser realizados gradualmente en el SR-2201 y realice seguimiento a Geles y volumen de grasa generado.
- Se debe realizar un análisis especial de densidad durante la producción del primer lote de resina 656 con especificaciones "PRIME", posteriormente realizar el análisis de acuerdo al procedimiento establecido.
- Una vez logradas las condiciones operacionales se debe normalizar la frecuencia del análisis de MI y geles. Solicite análisis puntuales de densidad a la 7ra, 14va hora de producción
- Empacar los lotes de producción de resina 656 tanto FE como PRIME en la empacadora de Polietileno I y etiquetar como resina 656

Ajuste condiciones Operacionales para regresar a producción resina 641/640