



Cálculo de las proporciones estequiométricas, balances de masa, rendimientos reales y teóricos del polímero comercial polietileno (PE)

Chiluisa Sánchez, Alex Dario

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Trabajo de Unidad de Integración Curricular, previo a la obtención del título de Petroquímico

Ing. Robalino Cacuango, Milton Javier, Mgtr.

25 de agosto del 2023

Latacunga



Reporte de verificación de contenidos



Plagiarism and AI Content Detection Report

CHILUISA_ALEX_UIC_REV AGOSTO.docx

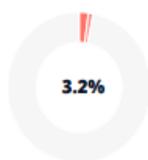
Scan details

Scan time:
August 27th, 2023 at 22:49 UTC

Total Pages:
69

Total Words:
17208

Plagiarism Detection



Types of plagiarism		Words
Identical	2%	349
Minor Changes	1%	179
Paraphrased	0%	0
Omitted Words	3.2%	543

AI Content Detection



Text coverage		Words
AI text	0%	0
Human text	100%	16665

[Learn more](#)

Plagiarism Results: (56)

Thesis PedroRainho.pdf 0.5%

<https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadfile/1689244997255...>

Pedro Rainho

Pseudo-Homogeneous CSTR Simulation of a Fluidized Bed Reactor operating in condensed-mode including SanchezLacombe n-hexane co-solubility...

Kinetic study of ethylene polymerization with chro... 0.3%

<https://eurekamag.com/research/085/076/085076586.php>

Top ...

Ing. Robalino Cacuango, Milton Javier, Mgtr.

C.C.: 172457934-5



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Certificación

Certifico que el trabajo de integración curricular, **“Cálculo de las proporciones estequiométricas, balances de masa, rendimientos reales y teóricos del polímero comercial polietileno (PE)”** fue realizado por el señor **Chiluisa Sánchez, Alex Dario**, el mismo que ha sido revisado en su totalidad, analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto, cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 25 Agosto de 2023

Una firma manuscrita en tinta azul, que parece ser la del Ing. Robalino Cacuango, sobre una línea horizontal.

Ing. Robalino Cacuango, Milton Javier, Mgtr.

C.C.: 172457934-5



Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Responsabilidad de autoría

Yo, **Chiluisa Sánchez, Alex Dario**, con cédula de ciudadanía N° 172317226-6 declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de integración curricular: **“Cálculo de las proporciones estequiométricas, balances de masa, rendimientos reales y teóricos del polímero comercial polietileno (PE)”** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Consecuentemente el contenido de la investigación mencionado es veraz.

Latacunga, 25 de agosto 2023

Una firma manuscrita en tinta azul que parece decir 'Alex Dario Sánchez'.

Chiluisa Sánchez, Alex Dario

C.C.:172317226-6



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Autorización de publicación

Yo, **Chiluisa Sánchez, Alex Dario** con cédula de ciudadanía N° **172317226-6**, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de integración curricular: **“Cálculo de las proporciones estequiométricas, balances de masa, rendimientos reales y teóricos del polímero comercial polietileno (PE)”** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, 25 de agosto 2023

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Alex Dario Sánchez', written over a horizontal line.

Chiluisa Sánchez, Alex Dario

C.C.:172317226-6

Agradecimientos

Agradezco a mi Virgencita del Cisne, por darme las fuerzas necesarias para seguir adelante y con sus bendiciones poder culminar con mi carrera universitaria en la mejor universidad del Ecuador.

A mi madre María Mercedes Sánchez la cual me ha brindado todo su apoyo desde el inicio de mis estudios universitarios y ahora con mucha alegría y orgullo poder decirle que no fue fácil pero que al final ¡lo logramos!

A Josselyn, Verónica y Jessica con quienes compartimos el aula de clase y supimos ayudarnos en momentos donde más lo necesitábamos, solo me queda decirles muchas gracias por su ayuda y apoyo incondicional.

A mi tutor del trabajo de Unidad de Integración Curricular, Ing. Milton Robalino, con quien estrechamos un pequeño vinculo de amistad y gracias a su paciencia y conocimiento me apoyó para poder culminar satisfactoriamente el presente trabajo.

Dedicatoria

Este logro va dedicado para mi Padre Luis Américo Chiluisa Parra, quien desde el cielo me cuida, me observa y me bendice todos los días. ¡Lo logramos Viejo!

A mi hermano Fernando Chiluisa quien siempre ha confiado en mí y sé que con este logro es la persona más feliz del mundo al ver a su hermano menor cumpliendo sus metas y anhelos.

A mis sobrinos Fernando, Cristian y Sebastián Chiluisa por su apoyo incondicional.

ÍNDICE DE CONTENIDO

Carátula.....	1
Reporte de verificación de contenidos	2
Certificación	3
Responsabilidad de autoría.....	4
Autorización de publicación.....	5
Agradecimientos.....	6
Dedicatoria.....	7
Índice de contenido	8
Índice de figuras	14
Índice de tablas.....	16
Resumen	17
Abstract.....	18
Capítulo I: Introducción	19
Planteamiento del Problema.....	20
Justificación e Importancia.....	20
Hipótesis	21
Objetivos	21
<i>Objetivo General.....</i>	<i>21</i>
<i>Objetivos Específicos</i>	<i>22</i>
Variables de Investigación.....	22

<i>Variables Independientes</i>	22
<i>Variables Dependientes</i>	22
Capítulo II: Fundamentación Teórica	23
Ecuación general de balance de materia	23
Estequiometría	23
Conversión.....	24
Rendimiento.....	24
Polimerización	25
<i>Polimerización por adición</i>	25
<i>Polimerización por radicales libres</i>	26
Descubrimiento de los polímeros	26
Desarrollo de los polímeros.....	26
Polímeros Sintéticos.....	27
El Polietileno	27
<i>Definición</i>	27
<i>Propiedades Físico-Químicas</i>	27
<i>Magnitud en la industria</i>	28
<i>Producción Mundial</i>	28
<i>Manejo en el mercado</i>	29
Clasificación	29
<i>Polietileno de alta densidad (HDPE)</i>	29

	10
<i>Polietileno de baja densidad (LDPE)</i>	30
<i>Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)</i>	30
<i>Polietileno de muy baja densidad (VLDPE)</i>	30
Catalizadores	31
<i>Catalizadores Ziegler-Natta</i>	31
<i>Catalizadores de Cromo soportados (Catalizadores Phillips)</i>	32
Criterios para la selección del polietileno de alta densidad (HDPE)	32
<i>Proyección de la demanda de plásticos en el Ecuador</i>	32
<i>Tecnologías de proceso industrial para la producción del HDPE</i>	33
Selección de la tecnología adecuada	37
<i>Proceso en fase gas (Tecnología de proceso UNIPOL)</i>	38
<i>Catalizador</i>	40
<i>Materias Primas</i>	40
<i>Aditivos</i>	40
Capítulo III: Metodología	42
Revisión del estado del arte de los reactivos, catalizadores, agentes coadyuvantes y aditivos a utilizarse en la síntesis del polietileno de alta densidad. (HDPE)	42
<i>Elaboración de la lista de fuentes bibliográficas</i>	43
<i>Reporte de la información adquirida de los artículos científicos</i>	43
<i>Contraste de la información de producción nacional e internacional</i>	44

Búsqueda de variables que intervienen en la síntesis estequiométrica para la producción de HDPE.	45
<i>Elaboración de una tabla de formato</i>	45
<i>Contraste de la información reportada en las fuentes bibliográficas</i>	46
<i>Desarrollo de la estequiometría de la reacción de polimerización.</i>	46
Ejecución de los balances máxicos tomando en cuenta la estequiometría propia de la reacción	47
<i>Búsqueda de las reacciones de polimerización del HDPE</i>	50
<i>Elaboración de diagrama de la polimerización del HDPE</i>	51
<i>Reporte de las condiciones específicas en la producción del HDPE</i>	51
<i>Desarrollo de los cálculos para el balance máxico del proceso</i>	52
<i>Búsqueda de todas las variables del proceso</i>	53
Determinación y presentación de rendimientos.	54
<i>Reporte de los rendimientos en cuanto a las nuevas técnicas o tecnologías utilizadas en la industria</i>	56
Ejecución de un análisis de retrosíntesis online con propósito de comparación.....	57
<i>Búsqueda de una plataforma con el fin de realizar una retro síntesis del producto final</i>	58
<i>Reporte del producto final</i>	58
<i>Interpretación de las reacciones químicas y los mecanismos de reacción mediante la ingeniería inversa</i>	59
Capítulo IV: Análisis y discusión de resultados	61

Revisión del estado del arte de los reactivos, catalizadores, agentes coadyuvantes y aditivos a utilizarse en la síntesis del polietileno de alta densidad	61
<i>Reporte de la información obtenida a partir de los artículos científicos</i>	<i>63</i>
<i>Contraste de la información obtenida con lo reportado por las industrias nacionales e internacionales</i>	<i>64</i>
Búsqueda de las variables que intervienen en la síntesis estequiométrica para la producción del polietileno de alta densidad.	65
<i>Desarrollo de la estequiometría de la reacción de polimerización de artículos y procesos industriales</i>	<i>67</i>
Ejecución de los balances de masa estructurando la estequiometría propia de cada reacción	68
<i>Búsqueda de las reacciones de polimerización para el polietileno de alta densidad (HDPE)</i>	<i>68</i>
<i>Elaboración de un diagrama de acuerdo con el proceso de polimerización del polietileno de alta densidad (HDPE).</i>	<i>70</i>
<i>Reporte de las condiciones específicas en la producción del polietileno de alta densidad (HDPE)</i>	<i>71</i>
<i>Desarrollo de los cálculos del balance másico global del proceso.....</i>	<i>73</i>
<i>Comparación los resultados obtenidos en el balance másico empleando un simulador de procesos químicos.....</i>	<i>83</i>
<i>Cálculos previos para el desarrollo del balance de masa en el software</i>	<i>84</i>
<i>Búsqueda de variables faltantes para completar el proceso</i>	<i>88</i>
Determinación y presentación de rendimientos.	88

<i>Reporte de los rendimientos obtenidos mediante procesos industriales.</i>	90
Ejecución de un análisis de retro síntesis online con propósito de comparación.....	91
<i>Reporte del producto final.....</i>	91
<i>Búsqueda de una plataforma con el fin de realizar una retro síntesis del producto final.....</i>	91
<i>Interpretación de las reacciones químicas y los mecanismos de reacción mediante la ingeniería inversa.....</i>	92
Capítulo V: Conclusiones y recomendaciones.....	94
Conclusiones.....	94
Recomendaciones	96
Bibliografía	97
Anexos	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 <i>Representación de un monómero</i>	25
Figura 2 <i>Crecimiento de las industrias manufactureras en el Ecuador</i>	33
Figura 3 <i>Proceso industrial que se utiliza para la producción del HDPE</i>	34
Figura 4 <i>Proceso para la producción de polietileno de alta densidad</i>	35
Figura 5 <i>Proceso para la producción de polietileno de alta densidad</i>	36
Figura 6 <i>Proceso para la producción de polietileno de alta densidad</i>	39
Figura 7 <i>Páginas disponibles en la web para la búsqueda y reporte de información</i>	42
Figura 8 <i>Ejemplo de algunas bases digitales donde se encuentran revistas científicas</i>	43
Figura 9 <i>Producción mundial de etileno alrededor del mundo</i>	44
Figura 10 <i>Cuadro de resumen de los términos que intervienen en una reacción química</i>	47
Figura 11 <i>Estequiometría aplicada en la obtención de un producto químico</i>	47
Figura 12 <i>Pasos a seguir para el desarrollo del balance másico en una reacción</i>	48
Figura 13 <i>Elementos más comunes para el desarrollo de la estequiometría</i>	49
Figura 14 <i>Diagrama general para el desarrollo de un balance de masa</i>	50
Figura 15 <i>Fuentes de investigación para el proceso de polimerización del HDPE</i>	50
Figura 16 <i>Etapas que intervienen en el proceso de polimerización</i>	51
Figura 17 <i>Condiciones de operación para la obtención del polietileno de alta densidad</i>	52
Figura 18 <i>Pasos a seguir para el desarrollo de los cálculos del balance másico</i>	52
Figura 19 <i>Conceptos relacionados a rendimiento real, teórico y porcentual</i>	55
Figura 20 <i>Planta de producción de HDPE a escala industrial</i>	56

Figura 21 <i>Parámetros para el reporte de nuevas técnicas en la industria del HDPE</i>	56
Figura 22 <i>Secuencia para el desarrollo del análisis de retrosíntesis.</i>	57
Figura 23 <i>Páginas digitales gratuitas y de pago para ejecutar la retrosíntesis</i>	58
Figura 24 <i>Plataformas digitales dispuestas para la realización de la retrosíntesis</i>	59
Figura 25 <i>Interpretación de los mecanismos de reacción aplicando la ingeniería inversa</i>	60
Figura 26 <i>Importadores de HDPE en América Latina</i>	65
Figura 27 <i>Polimerización de HDPE mediante catalizadores Zigler-Natta.</i>	67
Figura 28 <i>Polimerización de HDPE mediante catalizadores Phillips</i>	68
Figura 29 <i>Etapa de iniciación.</i>	69
Figura 30 <i>Etapa de propagación.</i>	69
Figura 31 <i>Etapa de terminación</i>	70
Figura 32 <i>Proceso UNIPOL para la producción de polietileno de alta densidad</i>	71
Figura 33 <i>Diagrama de bloques del proceso UNIPOL para la producción de HDPE.</i>	74
Figura 34 <i>Flujos másicos globales para los límites del reactor</i>	87
Figura 35 <i>Distintas tecnologías utilizadas para la producción de HDPE</i>	90
Figura 36 <i>Reporte del producto final</i>	91
Figura 37 <i>Rutas de obtención del polietileno ejecutada en el software IBM RXN</i>	93

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 <i>Condiciones de operación para la obtención del polietileno de alta densidad</i>	37
Tabla 2 <i>Elaboración de una tabla formato para el ordenamiento de la información</i>	45
Tabla 3 <i>Lista de referencias bibliográficas del catalizador usado para el HDPE.</i>	61
Tabla 4 <i>Lista de patentes comerciales para la obtención de HDPE</i>	63
Tabla 5 <i>Catalizadores utilizados en la producción de HDPE.</i>	66
Tabla 6 <i>Condiciones de operación y datos técnicos para el balance de masa</i>	72
Tabla 7 <i>Cuadro de resumen del balance de masa del proceso UNIPOL</i>	82
Tabla 8 <i>Flujos másicos obtenidos con la asistencia del simulador</i>	85
Tabla 9 <i>Flujos másicos obtenidos del balance de masa teórico y simulado</i>	85
Tabla 10 <i>Flujos másicos del balance de masa obtenidos mediante el simulador</i>	86
Tabla 11 <i>Flujos másicos globales obtenidos para los límites del reactor</i>	87
Tabla 12 <i>Datos reportados el iniciador en el proceso de polimerización del HDPE</i>	88

Resumen

La presente investigación bibliográfica contiene información relevante relacionada a la estequiometría, balances de masa y rendimientos tanto teóricos como reales en la producción de polietileno de alta densidad. El polietileno es un polímero versátil con una amplia gama de aplicaciones. Es el plástico más utilizado en el mundo y se utiliza en todo, desde botellas y bolsas hasta juguetes y aislamiento eléctrico. Ecuador actualmente importa todo su polietileno, pero este trabajo de investigación explora el potencial de producción nacional. El documento revisa las diferentes tecnologías y procesos que se pueden utilizar para producir polietileno y concluye que el proceso de UNIPOL es una tecnología prometedora para el Ecuador. El proceso UNIPOL es un proceso de polimerización de costo relativamente bajo, de fase gaseosa que utiliza catalizadores de óxido de cromo. El presente trabajo también analiza los rendimientos que se pueden esperar del proceso de UNIPOL. El rendimiento teórico es del 99,94% y de acuerdo con la literatura se reportó rendimientos reales del 91% y 97%. De manera complementaria se hizo el uso de herramientas tecnológicas como *IBM RXN for Chemistry* para el desarrollo de la retrosíntesis de la reacción, siendo algunas alternativas de reacción para la producción del polietileno: la descomposición de la molécula propileno, la reacción entre el propileno y el butileno, y la intervención de las moléculas hexano y butillitio.

Palabras clave: polietileno de alta densidad, UNIPOL, balance de masa, rendimiento, retrosíntesis.

Abstract

The present study contains relevant information related to stoichiometry, mass balances and theoretical and actual yields in the production of high density polyethylene. Polyethylene is a versatile polymer with a wide range of applications. It is the most widely used plastic in the world and is used in everything from bottles and bags to toys and electrical insulation. Ecuador actually imports all of its polyethylene; this work explores the potential for domestic production. The study reviews the different technologies and processes that can be used to produce polyethylene and concludes that the UNIPOL is a promising technology for Ecuador due to the production capacity of the process. UNIPOL technology is a relatively low-cost, gas-phase polymerization process that uses chromium oxide catalysts. The yields that can be expected theoretically and in reality were analyzed. The theoretical yield is 99.94% and according to the literature the actual yield is known to be around 91% and 97%. In a complementary way, the use of technological tools such as IBM RXN for Chemistry was used for the development of the reaction retrosynthesis, being some reaction alternatives for the production of polyethylene: the decomposition of the propylene molecule, the reaction between propylene and butylene, and the intervention of hexane and butyllithium molecules.

Key words: high density polyethylene, UNIPOL, mass balance, yield, retrosynthesis.

Capítulo I

Introducción

Antecedentes

Un polímero se define como una macromolécula que se encuentra conformada por varias unidades repetitivas que se denominan monómeros, la unión de estos monómeros ocurre generalmente mediante enlaces covalentes. El polietileno químicamente es el polímero más simple, cuya cadena repetitiva es el etileno; en la reacción de polimerización del etileno el doble enlace del carbono se convierte en un enlace simple dando paso a la formación de la macromolécula. (Koltzenburg et al., 2017)

El polietileno se puede dividir en dos grandes grupos dependiendo de la presión que se ejerce en el reactor al momento del proceso de polimerización; los polietilenos de baja densidad (LDPE) se forman a presiones altas y presentan diversas ramificaciones en la molécula; por el contrario para los polietilenos de alta densidad (HDPE), las presiones no son tan altas y las moléculas presentan una linealidad más uniforme. (Malpass, 2013)

La demanda del polietileno radica en que, tiene bajo costo de producción y es muy simple de fabricar, además que presenta propiedades químicas y mecánicas excelentes como la resistencia a la abrasión, al desgaste y al impacto. En la actualidad se puede observar infinidad de accesorios en la vida diaria que se encuentran conformados por polietileno, entre los cuales están las botellas, tapones, bolsas de basura, rollos para embalaje, entre otros. (Malpass, 2013)

Entre los 6 materiales plásticos más utilizados a nivel mundial se encuentra al polietileno con un 40%; con un valor menor correspondiente al 23 % está el polipropileno, al cloruro de polivinilo le corresponde el valor de 19%, el poliestireno con 9%, y el tereftalato de polietileno con un 5%. (Barcia, 2017)

Planteamiento del Problema

El Ecuador posee una oferta actual nula de polietileno ya que no existe la producción del polímero en el país, debido a esta situación se quiere poner en conocimiento cuáles son las diferentes tecnologías y procesos que se pueden implementar en el país con el fin de cubrir la demanda actual y así disminuir los gastos de importación.

Mediante el desarrollo de esta investigación se quiere dar a conocer aspectos más detallados relacionados a la estequiometría, balances de masa, y los distintos rendimientos que se pueden obtener del polímero comercial polietileno. Para ello es necesario realizar una revisión bibliográfica detallada de los reactivos, catalizadores, condiciones de operación y agentes coadyuvantes en la síntesis del polietileno.

Se dará a conocer las diferentes proporciones estequiométricas y balances de masa propias de la reacción de polimerización, identificando las corrientes de entrada, las corrientes de salida, catalizadores, tipo de reacción y las materias primas que intervienen en el proceso; con la finalidad de dar a conocer la mejor ruta para la producción del polímero en el país.

Justificación e Importancia

La mayoría de materiales poliméricos como plásticos, cauchos, fibras y recubrimientos se los importa debido a la falta de una industria petroquímica en el país, y éste es el caso del polietileno; es por ello que se considera importante realizar una investigación bibliográfica en donde se pueda detallar los diferentes procesos para la producción del mismo.

El desarrollo del presente estudio bibliográfico tiene la finalidad de aportar información relevante en la cual se detallan aspectos como coeficientes estequiométricos de los reactivos, balances de masa del proceso, condiciones de operación y factores que intervienen en el estado del arte del polímero como catalizadores y aditivos.

De tal modo, se realiza un reporte de las tecnologías y licenciantes más relevantes en la producción del polietileno a nivel industrial, con la finalidad de compararlos y optar por la mejor opción para que pueda ser implementado en el país, atendiendo a la demanda que posee el Ecuador en la actualidad y sus proyecciones a futuro.

Adicionalmente se ejecuta un análisis de retrosíntesis on-line herramienta que detalla las posibles rutas de síntesis en la obtención del polietileno, en donde se reporta el producto final y se interpreta las reacciones químicas y los mecanismos de reacción mediante ingeniería inversa.

Hipótesis

Por medio del cálculo de los balances máxicos y de las proporciones estequiométricas, basados en la recopilación de información relevante se pueden obtener los valores tanto de los rendimientos teóricos como reales en el proceso de producción del polímero comercial polietileno.

Objetivos

Objetivo General

Calcular los balances de masa, proporciones estequiométricas, rendimientos teóricos y reales del polímero comercial polietileno mediante el uso de diferentes patentes, revistas científicas y vías de fabricación.

Objetivos Específicos

1. Revisar el estado del arte de las tecnologías, reactivos, catalizadores y condiciones de operación a utilizarse en la síntesis del polietileno.
2. Elaborar la reacción de polimerización de acuerdo a la tecnología más apropiada en la obtención del polietileno.
3. Ejecutar los balances de masa, de acuerdo con el proceso de polimerización, estructurando la estequiometría propia de la reacción.
4. Contrastar los rendimientos teóricos y rendimientos reales acorde a la tecnología más utilizada en la producción del polietileno a nivel industrial.
5. Ejecutar un análisis de retrosíntesis online con el propósito de comparación e interpretación mediante ingeniería inversa.

Variables de Investigación***Variables Independientes***

Proporciones estequiométricas, balances de masa, rendimientos de la reacción, tecnología de proceso.

Variables Dependientes

Polímero comercial polietileno (PE).

Capítulo II

Fundamentación Teórica

Ecuación general de balance de materia

La ecuación general del balance de materia se expresa de la siguiente manera:

$$\text{Entrada} - \text{Salida} + \text{Generación} - \text{Consumo} = \text{Acumulación}$$

Es decir:

$$E - S + G - C = A$$

Donde:

E: Es la materia que ingresa al sistema.

S: Es la materia que sale del sistema.

G: Es la materia que se produce en el interior del sistema.

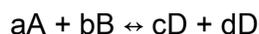
C: Es la materia que se acumula en el interior del sistema.

A: Es la etapa donde ocurre el cambio de materia del sistema.

Existen dos tipos de ecuaciones para realizar la expresión del balance general de materia, una de ellas corresponde al balance de materia global en donde se mencionan a todos los componentes a la vez; y por otra parte está el balance de materia por componente que viene expresado en unidades del sistema internacional en mol/s o kg/s. (Izquierdo, 2016)

Estequiometría

La estequiometría en una reacción química expresa la cantidad de moléculas de una especie que se formarán durante la reacción al momento que va desapareciendo un número dado de moléculas de la otra especie, la ecuación que relaciona a estas especies está expresada por. (Fogler, 2006)

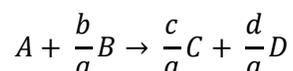


Donde:

Las letras mayúsculas representan a las especies químicas y las minúsculas los coeficientes estequiométricos.

Conversión

Para encontrar el valor de conversión en una reacción química se selecciona solamente a una especie la cual este reaccionando y es preferible elegir al reactivo limitante como base de cálculo (Fogler, 2006). Tomando a la especie A como base de cálculo, procedemos a dividir entre el coeficiente estequiométrico de todas las especies de la reacción, y se obtiene la expresión:



El valor de conversión X_A es el número de moles de A que reaccionan por mol de A que se alimentan al sistema, y se expresa mediante:

$$X_A = \frac{\text{moles de A que reaccionan}}{\text{Moles de A alimentadas}}$$

Rendimiento

El rendimiento de un reactivo limitante A hacia un producto C, se define como la división entre el número de moles de reactante A que se ha convertido en el producto C y el número de moles iniciales del reactante en este caso A (Izquierdo, 2016). Esto se lo expresa mediante la siguiente ecuación:

$$Y_C = \frac{n_A \text{ convertidas en C}}{n_{A0}}$$

Polimerización

La polimerización es una reacción química que permite obtener un polímero, el cual se produce por reacciones secuenciales de los monómeros que se unen entre sí para formar un dímero; el dímero a su vez se junta con otro monómero para formar un trímero y así sucesivamente hasta formar moléculas más grandes. La reacción de polimerización procede entre monómeros, dímeros, trímeros o cualquier especie molecular dentro de la mezcla de reacción. (Koltzenburg et al., 2017)

Como se representa en la figura 1, la unidad monomérica es la molécula que se va a repetir a lo largo de la formación del polímero. Para el caso exclusivo del polietileno, la unidad monomérica es el etileno. (López et al., 2015)

Figura 1

Representación de un monómero



Nota. La figura representa la unidad monomérica presente en la formación del polímero polietileno. Adaptado de (López et al., 2015)

Polimerización por adición

Se la denomina también polimerización por crecimiento en cadena y es aquella en que los monómeros se agregan uno después del otro, generando una cadena creciente que involucra tres pasos fundamentales: iniciación, propagación y terminación. La polimerización del etileno puede llegar a su periodo de finalización por varios caminos, el mismo que depende de varios factores como: tipo de catalizador, condiciones de polimerización y los agentes de transferencia de cadena utilizados. Por lo general los grupos terminales de la reacción de

polimerización de polietileno son grupos alquilo por lo que el polímero puede considerarse como una mezcla de alcanos que poseen un alto peso molecular. (Malpass, 2013)

Polimerización por radicales libres

Los agentes que impulsan a la polimerización por radicales libres se denominan iniciadores, los más comunes son los peróxidos orgánicos; el proceso inicia en el reactor de polimerización en donde los peróxidos orgánicos se disocian homolíticamente generando radicales libres, los cuales logran su iniciación por la adición de un radical libre al etileno, posteriormente su propagación se efectúa por la adición repetitiva del monómero etileno, y su terminación puede ocurrir por combinación de radicales o reacciones de desproporción. Por lo general los grupos finales en LDPE son grupos vinilo o grupo etilo. (Malpass, 2013)

Descubrimiento de los polímeros

Fue en el año de 1868 que la industria de los plásticos tuvo sus inicios con la síntesis del nitrato de celulosa, John Wesley Hyatt mezcló un polímero natural (piroxina de algodón) con ácido nítrico y alcanfor dando como resultado el nitrato de celulosa que lo llamo celuloide. No fue hasta el año 1909 que el primer plástico fue desarrollado por el hombre; el Dr. Baekeland desarrolló los plásticos de fenol-formaldehído; posteriormente años después se fabricaron otros tipos de polímeros: acetato de celulosa, urea-formaldehido, policloruro de vinilo, *nylon*, entre otros. (Ebewele, 2000)

Desarrollo de los polímeros

A lo largo de la historia de la humanidad los polímeros han estado junto a nosotros, ya que forman la base misma de la vida; todas las clases de organismo vivos se encuentran compuestas por polímeros, como los animales y las plantas. No fue hasta mediados del año de 1900 que se empezó a comprender la naturaleza de los polímeros y con ello el desarrollo de

los plásticos. En los últimos años el manejo de materiales poliméricos ha ido incrementando de manera exponencial debido a que la mayoría de objetos que utilizamos en la vida diaria se encuentran fabricados a partir de este material. (Rodríguez & Ober, 2015)

Polímeros Sintéticos

Los polímeros sintéticos son macromoléculas obtenidas de manera artificial, que presentan un alto valor agregado, los cuales son fabricados por el ser humano mediante diferentes procesos químicos. La materia prima para la obtención de los polímeros sintéticos es a partir de la extracción del crudo de petróleo, el cual debe pasar por diversos procesos químicos entre los cuales se pueden mencionar a la destilación fraccionada y de *cracking*, procesos mediante los cuales se puede obtener los principales precursores para la elaboración de los distintos polímeros sintéticos. Algunos ejemplos de estos polímeros son: polietileno, polipropileno, poliestireno, policloruro de vinilo, poliacrilonitrilo, entre otros. (Lewis, 2000)

El Polietileno

Definición

Es una macromolécula que consta de una columna vertebral larga de un par de átomos de carbonos unidos covalentemente, en donde los extremos de la cadena están terminados por grupos metilo. El grado de polimerización es muy superior a 100 y puede llegar hasta 250.000 o más. La ruta más tradicional para su obtención es a partir de base de nafta de crudo de petróleo; una alternativa es el etano que se produce a partir del gas natural, estos dos componentes se descomponen en etileno, el cual es el punto de partida para la obtención de polietileno. (Malpass, 2013)

Propiedades Físico-Químicas

El polietileno es considerado como un material termoplástico debido a sus propiedades fisicoquímicas, el material presenta la característica de ablandarse, fundirse y fluir bajo la presencia de calor y presión, lo que le permite moldearse indefinidamente de varias formas.

El polietileno es el polímero con mayor volumen producido, alrededor de 84 millones de toneladas métricas; lo que representa aproximadamente 23 libras por persona anualmente. La gran demanda se debe a su bajo costo de producción y a sus numerosas aplicaciones en diversas áreas; en la actualidad no existe otra clase de polímero que pueda competir con las propiedades y aplicaciones del polietileno. (Spalding & Chatterjee, 2016)

Magnitud en la industria

La producción de polietileno representa aproximadamente el 37% de toda la producción de polímeros, siendo los más demandados los polímeros: polietileno de baja densidad y polietileno de alta densidad (LDPE y HDPE por sus siglas en inglés respectivamente), en la actualidad la tasa de producción sigue la tasa de aumento al igual que la de la población. El incremento de la producción mundial de plásticos se ve reflejada en la gran demanda que presenta el mundo actual, siendo China el país que supera a Europa y Estados Unidos en producción y consumo. (Spalding & Chatterjee, 2016)

El aumento exponencial de la producción se debe a que las resinas de polietileno tienen diversas aplicaciones y encuentran salida a una amplia gama de productos manufacturados; esto se debe a su principal característica de poseer una morfología semicristalina ajustable lo que permite regular su tenacidad, dureza, claridad entre otras. Por otra parte el polietileno está muy lejos de ser un material reciclable, debido a la falta de conciencia de las personas y a la escasa infraestructura para recolectar, separar y procesar el material. (Peacock, 1989)

Producción Mundial

Europa es el mayor productor de etileno con aproximadamente el 23% de etileno en el mundo. Asia y los Estados Unidos concentran las plantas más grandes, en América del Norte se concentran las cinco principales plantas productoras de etileno. En la actualidad la capacidad de producción se está trasladando a países como China y Oriente Medio.

La demanda de plásticos en el mundo va en aumento, para cubrir la demanda de plásticos para el año 2025, se deben producir 190 millones de toneladas de etileno. El Oriente Medio concentra un aumento del 89% de la producción, debido a la disponibilidad de la materia prima y al afán de desarrollar la industria petroquímica. China aumentará su producción en un 45% para satisfacer la demanda interna del país. (Spalding & Chatterjee, 2016)

Manejo en el mercado

El polietileno es el plástico más común utilizado a nivel mundial, lo podemos encontrar en productos desechables como bolsas de basura, utensilios de comida, juguetes, botellas plásticas, entre otros. En la industria tiene infinidad de aplicaciones ya que es considerado como un excelente aislante eléctrico, se lo utiliza para el desarrollo de películas de embalaje en el campo de la agricultura, entre otras. El precio global generalmente lo fijan los productores al más alto costo a nivel mundial; y los factores importantes para su competitividad son: la disponibilidad de la materia prima, ubicación en un área accesible y el acceso a logística eficiente y de bajo costo. (Spalding & Chatterjee, 2016)

Clasificación

Polietileno de alta densidad (HDPE)

Por sus siglas en inglés (HDPE), se produce por polimerización del etileno y es considerado como un polietileno puro debido a que en su composición no presenta ramificaciones que alteren su linealidad. Para el proceso de polimerización se utilizan catalizadores de cromo soportado "*Phillips*" con iniciadores de aluminosilicatos mediante el mecanismo de polimerización por radicales libres. Por lo general el polietileno de alta densidad puede lograr un alto nivel de cristalinidad debido a que posee un nivel bajo de defectos en su molécula que dificultan su organización. Los productos moldeados de polietileno de alta densidad se sienten ligeramente cerosos y son materiales de color blanco opaco, por lo general

se lo encuentran en los envases plásticos desechables y es el más rígido de todos los tipos de polietileno. El polietileno de alta densidad no tiene sabor ni olor distintivo. (Peacock, 1989)

Polietileno de baja densidad (LDPE)

Por sus siglas en inglés (LDPE), es el más sencillo al momento de procesarlo y se produce por polimerización de radicales libres mediante el uso de peróxidos orgánicos u otros reactivos que se descomponen fácilmente. Presenta muchas ramificaciones en su estructura (principalmente grupos etilo y butilo), lo que dificulta el proceso de cristalización y da como resultado densidades relativamente bajas, debido a su estructura amorfa presenta una excelente claridad en la película para el envasado de alimentos la cual es su aplicación más importante. Los artículos moldeados con polietileno de baja densidad son generalmente translúcidos, es bastante maleable y se flexiona fácilmente a mano su mayor aplicabilidad es para la fabricación de films para embalaje. (Malpass, 2013)

Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)

El LLDPE no se puede producir por polimerización de radicales libres, sino se produce por copolimerización del etileno usando catalizadores del tipo Ziegler-Natta específicamente cromo soportado. Las resinas de este polímero contienen pequeños niveles de ramificación de cadena larga, pero no se lo puede comparar con la complejidad que presenta un polietileno de baja densidad. Debido a esto su nivel de cristalinidad no es tan alto, lo que provoca la reducción de su densidad. Presenta propiedades mecánicas mejoradas en comparación con el LDPE. (Peacock, 1989)

Polietileno de muy baja densidad (VLDPE)

El VLDPE tiene una concentración mucho más alta de ramificaciones de cadena corta en comparación al LLDPE. Se producen de manera industrial mediante la aplicación de catalizadores Ziegler-Natta. Debido a la alta cantidad de ramificaciones que presenta el polímero se considera como un material predominantemente no cristalino por lo que presenta

densidades muy bajas. Los productos a partir de este polímero presentan propiedades termoplásticas como elastoméricas es por ello que su aplicación relevante está dirigida al envase de alimentos. (Malpass, 2013)

Las altas condiciones de reacción (temperatura y presión) aumentan la velocidad de descomposición por lo que es necesario controlar las reacciones antes que se desvanezcan; es por ello por lo que la polimerización a altas presiones es relativamente ineficiente con menos del 20% de la materia prima que se consume en cada paso a través del reactor. Además los gases liberados son propensos a formar una mezcla altamente explosiva y puede encenderse espontáneamente, esto se puede evitar con el bombardeo de grandes cantidades de agua en la línea de ventilación. (Malpass, 2013)

Catalizadores

Catalizadores Ziegler-Natta

Es un tipo de catalizadores que se utiliza comercialmente para producir polietileno de alta densidad; aparte del etileno también se puede polimerizar otros alquenos para producir homopolímeros. A diferencia de los métodos convencionales, la polimerización tipo Ziegler-Natta toma lugar en condiciones de presión y temperatura relativamente bajas inclusive más bajas de las condiciones que se dan en la polimerización por radicales libres. El catalizador más adecuado para la polimerización de etileno a polietileno de alta densidad es el complejo de trietilaluminio (AlEt_3) con tetracloruro de titanio (TiCl_4) soportados en MgCl_2 debido a que los centros activos se quimio-sorben en la superficie del compuesto de magnesio. El Autor Ziegler demostró que el TiCl_4 producía algunos de los catalizadores de polietileno más activo, además que era fácilmente disponible y relativamente económico por lo que fue la elección más adecuada como materia prima para la fabricación de los primeros catalizadores de Ziegler Natta. La polimerización del etileno a baja presión es más eficiente que el proceso que ocurre a

altas presiones refiriéndonos al porcentaje de monómero que se convierte en polímero en cada paso por el reactor. (Peacock, 1989)

Catalizadores de Cromo soportados (Catalizadores Phillips)

Los catalizadores Phillips fueron descubiertos por Hogan y Banks, los cuales recibieron la medalla Perkin de la Society of Chemical Industry en 1987. Se han convertido en los catalizadores que son usados ampliamente en la producción de HDPE alrededor del mundo. El método más utilizado para la producción de polímero se realiza mediante la catálisis del etileno con el óxido de cromo y representa un poco más de la mitad de la producción mundial. (Peacock, 1989)

El polietileno resultante de la polimerización del etileno mediante el uso de catalizadores del tipo *Phillips* en gran medida es lineal y se obtiene niveles de cristalinidad altos, por otra parte las densidades son superiores a 0.94 gr/cm^3 . (Chalmers & Meier, 2008)

Criterios para la selección del polietileno de alta densidad (HDPE)

La producción mundial de HDPE alcanzó una cantidad de 45 millones de toneladas en el año 2020, y se proyecta que crecerá un 2,9% anual hasta el año 2026. Por otra parte, según datos tomados de la página del Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC), el Ecuador reporta una demanda aproximada de 270.000 toneladas por año de HDPE.

Proyección de la demanda de plásticos en el Ecuador

Como se detalla en la Figura 2, según las proyecciones presentadas por el Banco Central del Ecuador (BCE), la fabricación de productos plásticos en el Ecuador presenta una tasa de crecimiento positiva, ya que se presentó un incremento del 3,9% en el año 2020 en relación al 2019.

Figura 2*Crecimiento de las industrias manufactureras en el Ecuador*

Industrias manufactureras (variación primer semestre)	2021 vs 2019	2021 vs 2020
Procesamiento y conservación de pescado y otros productos acuáticos	18,2%	16,2%
Fabricación de productos del caucho y plástico	10,7%	14,6%
Elaboración de bebidas	2,2%	7,7%
Fabricación de metales comunes y de productos derivados del metal	-7,6%	5,9%
Elaboración de otros productos alimenticios	15,7%	5,7%
Procesamiento y conservación de camarón	15,1%	3,3%
Fabricación de papel y productos de papel	0,1%	2,1%
Procesamiento y conservación de carne	-1,5%	1,5%
Industrias manufactureras ncp	3,0%	0,6%
Fabricación de muebles	-5,6%	0,2%
Fabricación de sustancias y productos químicos	-10,7%	-0,2%
Elaboración de aceites y grasas origen vegetal y animal	-4,4%	-0,4%
Fabricación de maquinaria y equipo	-11,6%	-0,5%
Fabricación de otros productos minerales no metálicos	-17,7%	-0,8%

Nota. Proyección de la demanda de plásticos en el Ecuador. Tomado de Banco Central del Ecuador (BCE)

El Ecuador posee una oferta actual nula de HDPE ya que no existe la producción del polímero en el país. Según datos del Banco Central del Ecuador (BCE), en el periodo Enero a Mayo de 2021 las importaciones del polímero alcanzaron un total de USD 43,9 millones. Es por ello que se pretende exponer y dar a conocer diferentes tecnologías y procesos que se podrían implementar en el país con el fin de cubrir la demanda actual y así disminuir los gastos de importación del polietileno de alta densidad.

Tecnologías de proceso industrial para la producción del HDPE

Tecnología en Suspensión (Slurry)

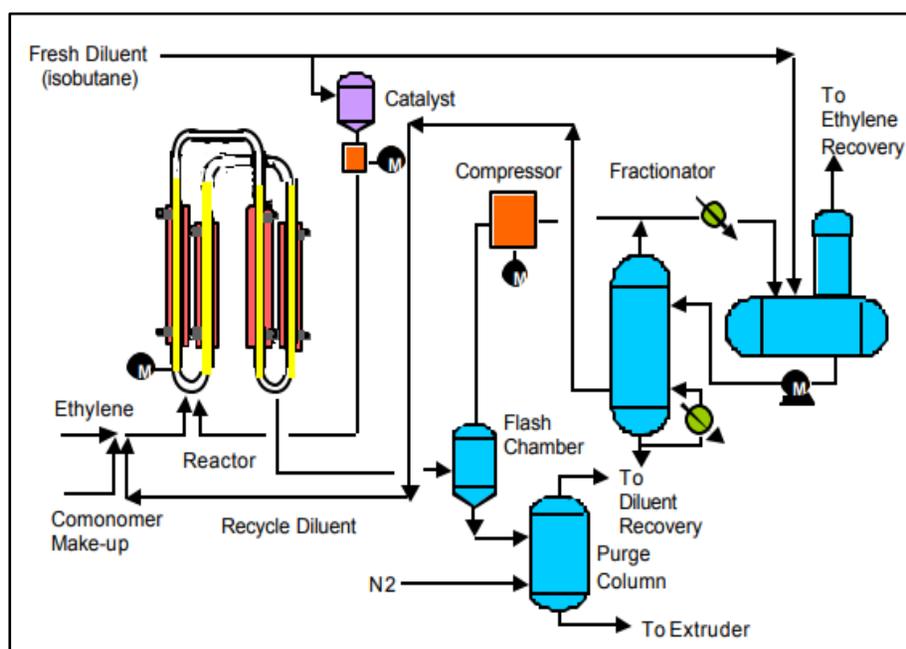
Como se observa en la Figura 3, la materia prima que se utiliza como alimentación es el etileno e hidrocarburos disolventes; el polietileno se obtiene por un proceso catalítico que utiliza un catalizador de óxido metálico con base de aluminio lo que se conoce como metaloceno, además se emplean distintos co-monómeros como el buteno y hexeno los cuales modifican la

estructura y propiedades finales de la molécula. La reacción tiene lugar en un reactor agitado de proceso continuo (CSTR, por sus siglas en inglés) a condiciones de operación de 8 bares de presión y a una temperatura de 85°C, el producto del proceso es una resina en polvo de polietileno, el cual es almacenado en silos para luego inyectar los aditivos y posteriormente ocurre la peletización, secado y zaranda. (Barcia, 2017)

La producción de HDPE que se obtiene mediante esta tecnología corresponde a unas 120.000 toneladas por año, siendo *The Dow Chemical Company* la empresa que lo fabrica.

Figura 3

Proceso industrial que se utiliza para la producción de polietileno de alta densidad



Nota. Tecnología en Suspensión (Slurry) para la producción de HDPE. Tomado de (Syed & Vernon, 2002)

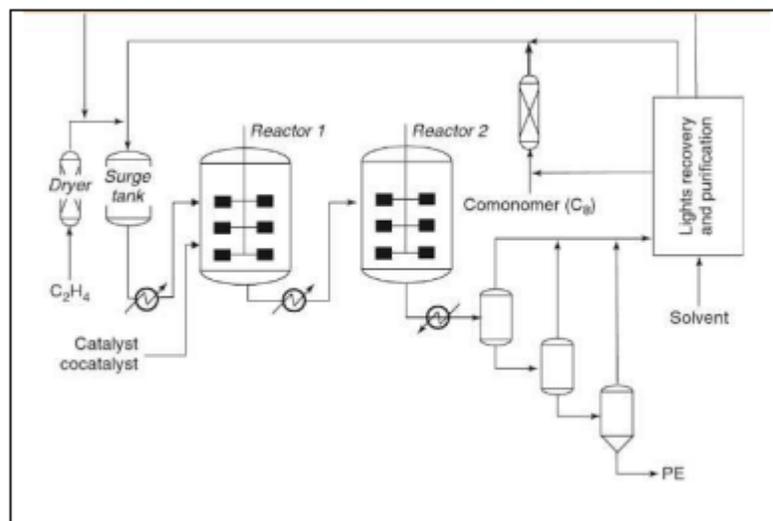
Tecnología en Solución

Es conocido con el nombre de *Dowlex*, el cual tiene una configuración de dos reactores CSTR en serie, como se muestra en la Figura 4, los cuales operan a condiciones de presión de hasta 100 bares y una temperatura de 160 a 250 °C como máximo, los catalizadores que se utilizan pueden ser del tipo Ziegler-Natta o metallocénicos. En comparación a los otros procesos el tiempo de residencia es menor (30 min). Una vez eliminada toda la presencia del solvente el polímero se transporta a un mezclador, en donde como proceso final se inyectan los aditivos y luego pasan a la peletizadora, secado y zaranda. (Syed & Vernon, 2002)

La planta EPE de *The Dow Chemical Company* produce aproximadamente 290.000 toneladas por año de polietileno de alta y media densidad. (Barboza & Rimapa, 2017)

Figura 4

Proceso para la producción de polietileno de alta densidad



Nota. Tecnología en Solución (Dowlex) para la producción de HDPE. Tomado de Polyolefin Reaction Engineering (2002)

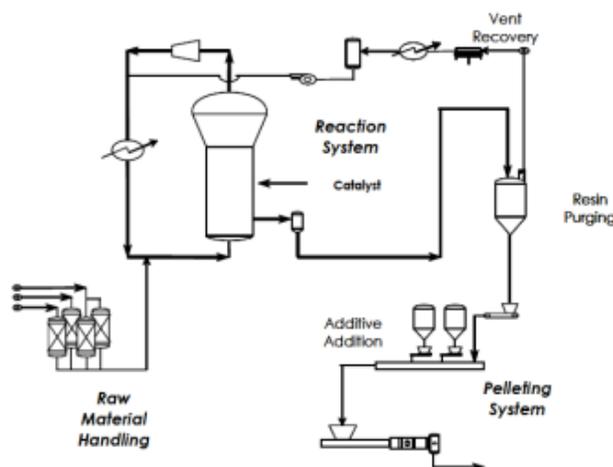
Tecnología en fase gaseosa

La tecnología desarrollada por *Univation Technologies* posee muchas ventajas en comparación a *Slurry* y *Dowlex*, una de ellas es la simplicidad de su proceso, ya que presenta un solo reactor; por otra parte su polimerización ocurre en fase gaseosa con una alimentación de etileno acompañado del catalizador de cromo, conocido como catalizadores del tipo *Phillips*, el proceso se presenta de forma continua y el polietileno formado sale de forma intermitente del reactor. Para este proceso se recomienda utilizar un reactor de lecho fluidizado a condiciones de presión de 30 a 40 atm y a una temperatura de hasta 105 °C. (Barboza & Rimapa, 2017)

Alrededor de 650.000 toneladas por año de polietileno de alta densidad es la producción a escala industrial que se puede obtener mediante esta tecnología, siendo *Univation Technologies* la compañía que lo fabrica. (Barcia, 2017)

Figura 5

Proceso para la producción de polietileno de alta densidad



Nota. Tecnología en Fase gas (Unipol) para la producción de HDPE. Tomado de *Progress in technology and catalysts for gas phase polyethylene processes*, por (Wang et al., 2016)

Selección de la tecnología adecuada

En la Tabla 1 se presenta un resumen de las condiciones de operación de las tecnologías más utilizadas en la producción del HDPE; en base a estos parámetros se procede a realizar el análisis para encontrar la mejor ruta de producción.

Tabla 1

Condiciones de operación para la obtención del polietileno de alta densidad

	Solución	Suspensión	Fase gas
Licenciante	Dow	Chevron Phillips	Univation
Tecnología de proceso	Dowlex	Slurry Loop	Unipol
Tipo de reactor	CSTR's	CSTR's	Lecho fluidizado
Presión [atm]	20-30	35-40	30-35
Temperatura [°C]	140-200	85-110	80-105
Catalizador	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta	Phillips
Densidad [g/cm³]	0.910-0.970	0.921-0.938	0.940-0.970
Capacidad de planta [ton/año]	290000	120000	650000

Nota. Cuadro de resumen de las tecnologías más utilizadas en la producción del HDPE

Tomado de (Xie,1994)

El método de producción por solución se descarta ya que sus condiciones de operación de presión y temperatura son altos en comparación a los dos métodos restantes. El método por suspensión utiliza un solvente por lo que es necesario el uso de equipos adicionales como: tanques de almacenamiento, purificadores y separadores. (Barboza & Rimapa, 2017)

Desde el año 2010 la producción de polietileno de alta densidad se lo realiza mediante el uso de un solo reactor de lecho fluidizado en fase gas, es por ello que en la actualidad el proceso en fase gas para la producción de HDPE está ganando gran presencia a nivel mundial, otra característica de este proceso es que presentan un impacto ambiental menor en comparación al de suspensión y son procesos más simples y compactos, además los costos de operación e inversión son más bajos. (Daftaribesheli, 2009)

Mediante la tecnología UNIPOL se puede llegar a una producción a escala industrial de 650.000 toneladas por año de polietileno de alta densidad lo cual hipotéticamente cubriría la demanda del país, que corresponde a 270.000 toneladas por año. En base a estos datos y teniendo en cuenta los criterios antes mencionados se selecciona la tecnología UNIPOL para el desarrollo de la presente investigación bibliográfica.

Proceso en fase gas (Tecnología de proceso UNIPOL)

La primera planta comercial de polimerización en fase gas se construyó por Unión Carbide en 1968 en Texas. El proceso UNIPOL, a partir del año 2000 ha crecido significativamente en la construcción de nuevas plantas en fase gas para productos LLDPE y HDPE. (Syed & Vernon, 2002)

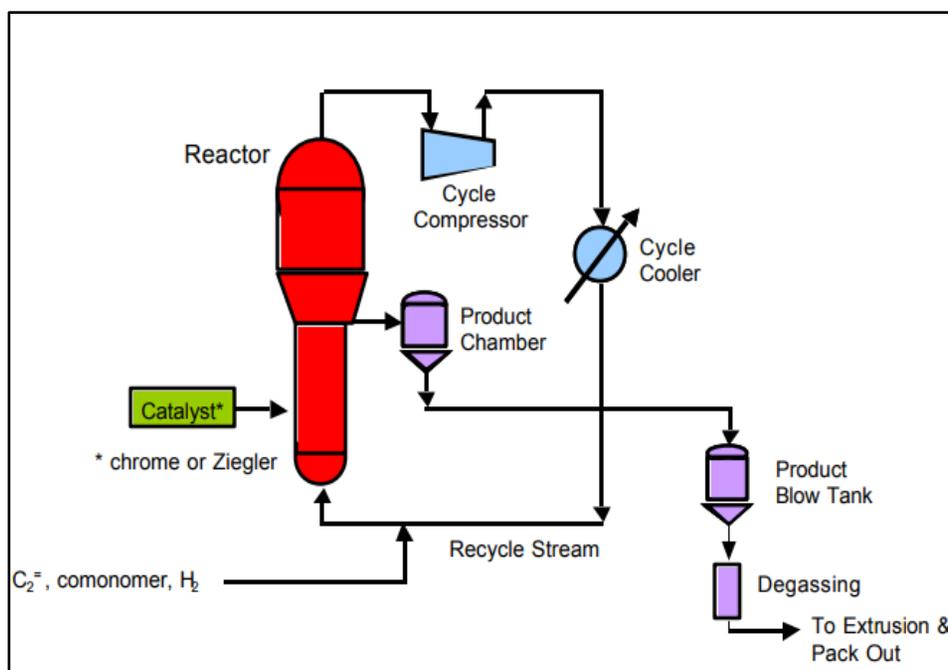
La ventaja significativa que muestra la tecnología UNIPOL frente a los otros procesos es que presenta una disminución en su costo de capital y en los gastos de operación, obteniendo una reducción del 35% y 10% respectivamente. (Univation Technologies, 2014)

Como se observa en la Figura 6, la corriente de alimentación al reactor de lecho fluidizado está conformada por el etileno, hidrógeno, un comonomero y el catalizador. Los gases que no reaccionan se extraen continuamente del reactor y pasan por un tratamiento en donde se comprimen, se enfrían y se reciclan, por otra parte el polietileno formado lo hace sobre las partículas de catalizador fluidizado. El polietileno ya constituido sale del reactor y se

dirige a una extrusora para posteriormente agregar los aditivos especificados por el fabricante y por último se granulan. (Syed & Vernon, 2002)

Figura 6

Proceso para la producción de polietileno de alta densidad



Nota. Tecnología en Fase gas (Unipol) para la producción de HDPE. Tomado de (Syed & Vernon, 2002)

El etileno en estado gaseoso ingresa al reactor por la parte inferior, el cual opera a una presión de 30 y 35 bares, y a una temperatura de entre 80 y 105°C, en donde es parcialmente convertido en polietileno, en forma de partículas sólidas. El sistema consiste en cuatro unidades de proceso las cuales son: un reactor, separador de gas de resina, un mezclador y una zona para la recuperación de gases. El etileno que no se ha convertido sale del reactor por la parte superior y se mezcla con la corriente que proviene de la sección de recuperación de gases para posteriormente ingresar de nuevo al reactor. (Barcia, 2017)

Catalizador

Existen dos tipos de catalizadores que se pueden utilizar en la producción del polietileno de alta densidad, los de Ziegler-Natta o los catalizadores *Phillips*. Se selecciona el catalizador basado en cromo, conocido también como catalizador *Phillips* puesto que presenta una mayor amplitud de aplicaciones a nivel industrial como: moldeo por soplado para la elaboración de tanques, tuberías que poseen alta resistencia, artículos para el hogar y recipientes de uso cotidiano. (Barboza & Rimapa, 2017)

El polietileno resultante de la polimerización del etileno mediante el uso de catalizadores del tipo *Phillips* en gran medida es lineal y se obtiene niveles de cristalinidad altos, por otra parte las densidades son superiores a 0.9413 gr/cm^3 . (Chalmers & Meier, 2008)

Materias Primas

La materia prima principal que se utiliza para la producción del HDPE es el etileno en fase gas, previo a su alimentación al proceso se debe verificar que contenga una pureza del 99,8% aproximadamente y actúa en condiciones de presión de 20 a 30 atm; y una temperatura comprendida entre 75 a 110 °C. De igual manera se utiliza hidrógeno y nitrógeno los cuales son agentes inertes y transportadores del proceso. (Barcia, 2017)

Aditivos

El objetivo de agregar aditivos al proceso es brindarle al polietileno diversas propiedades ópticas; es decir modificar algunas propiedades del polímero para que cumplan con los requisitos de los clientes, se inyectan distintos tipos de aditivos y en cantidades definidas dependiendo de la receta de cada producto. Por lo general la cantidad de aditivo necesario para que realice su función está en un rango de 500 a 10.000 ppm. (Barcia, 2017)

Existen diversas razones para adicionar aditivos en el proceso de fabricación de los polímeros, entre las cuales se pueden mencionar que incrementa el desempeño del polímero, contribuyen a estabilizar el mismo, disminuye la adhesión, permiten una separación fácil y mejoran el procesamiento. Algunos de los aditivos que se usan para el polietileno son: agentes de reticulación, coadyuvantes de procesamiento de polímeros, agentes anti bloqueantes, antioxidantes, colorantes, entre otros. (Malpass, 2013)

Capítulo III

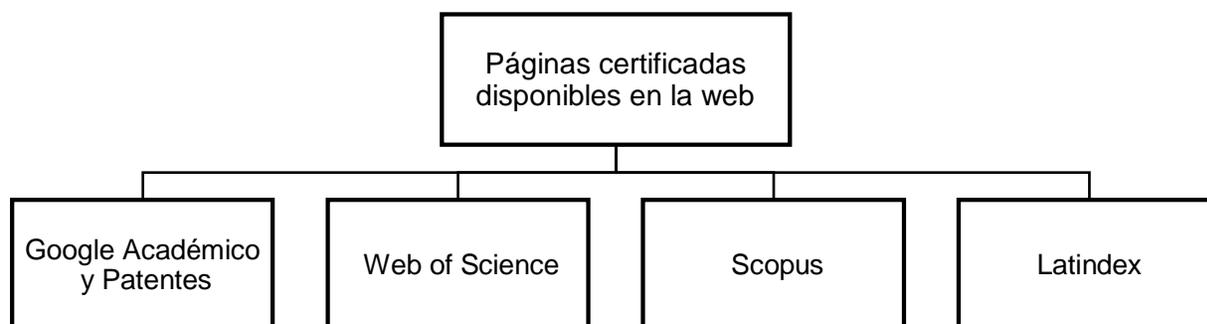
Metodología

Revisión del estado del arte de los reactivos, catalizadores, agentes coadyuvantes y aditivos a utilizarse en la síntesis del polietileno de alta densidad. (HDPE)

Para el desarrollo del presente trabajo se llevó a cabo una revisión bibliográfica minuciosa con la finalidad de adquirir fuentes de información relevante a partir de libros, revistas, patentes, publicaciones, artículos científicos y bibliografía destacada extraída de páginas confiables que se encuentren en la web, las mismas que estén relacionados al tema de investigación. La búsqueda y recopilación de información se alcanzó por medio de trabajos de investigación que se encuentran disponibles en el repositorio digital de la biblioteca de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE. Como se detalla en la Figura 7, se tomó en consideración páginas acreditadas de la web como: *Scopus*, Google Académico y Google Patentes, *Latindex*, *Web of Science*, entre otros. Todas las herramientas antes mencionadas son de ayuda para contrastar toda la información referente a la producción del HDPE en la industria.

Figura 7

Páginas disponibles en la web para la búsqueda y reporte de información



Nota. Fuentes para la búsqueda y reporte de la información relevante relacionada al HDPE

Elaboración de la lista de fuentes bibliográficas

La creación de la lista de contenido bibliográfico se realizó tomando en cuentas ciertos parámetros que intervienen en el proceso de polimerización, donde constan datos relacionados a los reactivos, condiciones de operación, demanda en el mercado, catalizadores, y aditivos a utilizarse en la síntesis del HDPE. Para obtener toda la información antes mencionada, se hizo uso de las herramientas electrónicas como revistas y artículos científicos. En la figura 8, se pueden visualizar algunas revistas que se tomaron en cuenta.

Figura 8

Ejemplo de algunas bases digitales donde se encuentran revistas científicas



Nota. Herramientas tecnológicas para la obtención de información de gran confiabilidad.

Reporte de la información adquirida de los artículos científicos

Para el desarrollo de la comparación de información fue necesario recabar todas las variables del proceso obtenidas de distintas fuentes bibliográficas. Todas las variables encontradas se organizaron de una manera ordenada con el fin de facilitar el contraste de la información con respecto a los diferentes métodos industriales de obtención del HDPE.

El proceso inicia con la búsqueda y recopilación de toda la información que se ha obtenido de las fuentes bibliográficas para posteriormente llevar a cabo una división de temas y

subtemas. El primer paso consiste en leer y realizar el descarte de información que no sea útil en relación a todas las variables que intervienen en el proceso, es decir datos como: reactivos, condiciones de operación, demanda en el mercado, catalizadores, posteriormente se filtró la información dejando solamente la importante. Finalmente, se dio un criterio de valor para seleccionar las condiciones y variables que más se adecuen al mejoramiento de las conversiones y rendimientos en el proceso de obtención de HDPE.

Contraste de la información de producción nacional e internacional

Con el fin de contrastar la situación actual del Ecuador con respecto a industrias internacionales en cuanto tiene que ver a la manufactura y manejo del polímero HDPE , se indagaron datos estadísticos como: cantidades de importaciones y exportaciones que tiene la industria de los polímeros en el mercado global, esta búsqueda se centró en países que son referentes en la industria de los polímeros como: Arabia Saudita, Corea del Sur, China ,Alemania, Estados Unidos de América, Italia, Holanda, Francia e Inglaterra (Spalding & Chatterjee, 2016), países que son referentes en la industria de los polímeros, como se detalla en la Figura 9. Para esta comparación se consideró las diferentes tecnologías disponibles en cuanto a procesos de producción industrializada del HDPE.

Figura 9

Producción mundial de etileno alrededor del mundo



Nota. En la figura se detalla la producción de etileno en millones de toneladas en todo el mundo. Tomado de *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology*

Búsqueda de variables que intervienen en la síntesis estequiométrica para la producción de HDPE.

Se implementó una tabla formato en donde se reportan el mayor número de variables que se presentan en el proceso de polimerización, información que se obtuvo de las distintas fuentes bibliográficas antes mencionadas, como se observa en la Tabla 2 se agrupó y delimitó las variantes que pueden existir entre los métodos aplicados en los procesos de obtención del HDPE; es importante mencionar que el formato de la tabla presentada puede presentar modificaciones de acuerdo a las necesidades del autor haciendo referencia al reporte de cada fuente de información encontrada.

Elaboración de una tabla de formato

Tabla 2

Elaboración de una tabla formato para el ordenamiento de la información recolectada

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo n
Catalizador					
Relación molar					
Tiempo					
Estequiometria					
Temperatura					
Reactivo					
limitante					
Reactivo en					
exceso					
Rendimientos					

Contraste de la información reportada en las fuentes bibliográficas

Se realizó la comparación de todas las variables que se tomaron en cuenta para el proceso de polimerización y se emitió un criterio para deducir cuál de ellas se puede mejorar. Según sea el caso se puede realizar el análisis al tipo de catalizador que se utiliza en determinado proceso, se puede realizar un estudio al tipo de disolvente según la solubilidad de los reactivos, las condiciones de operación como temperatura, y si los aditivos utilizados proporcionan una mejora al producto final.

Desarrollo de la estequiometría de la reacción de polimerización.

La estequiometría en una reacción química expresa la cantidad de moléculas de una especie que se formarán durante la reacción al momento que va desapareciendo un número dado de moléculas de la otra especie. (Fogler, 2006)

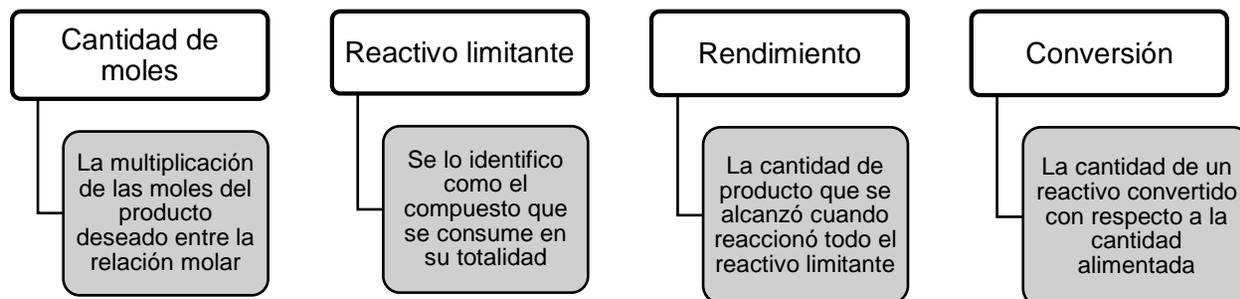
Para encontrar el valor de conversión en una reacción química se selecciona solamente a una especie la cual este reaccionando y es preferible elegir al reactivo limitante como base de cálculo (Fogler, 2006). Tomando a la especie A como base de cálculo, procedemos a dividir entre el coeficiente estequiométrico de todas las especies de reacción.

El valor de conversión X_A es el número de moles de A que reaccionan por mol de A que se alimentan al sistema, y se expresa mediante: $X_A = \text{moles de A que reaccionan} / \text{moles de A alimentadas}$

El rendimiento de un reactivo limitante A hacia un producto C, se define como el cociente entre el número de moles de reactante que se ha convertido en ese producto es decir C y el número de moles iniciales del reactante en este caso A (Izquierdo, 2016). De una manera resumida se puede apreciar en la Figura 10.

Figura 10

Cuadro de resumen de los términos que intervienen en una reacción química



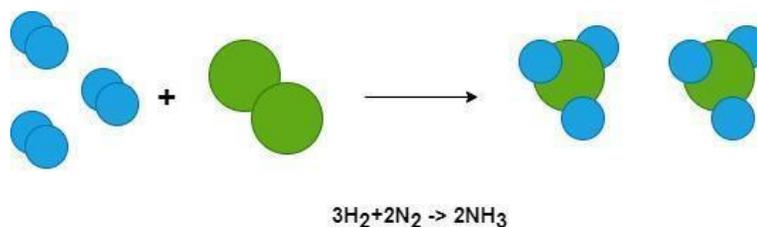
Nota. Términos elementales para el desarrollo de la estequiometría de la reacción.

Ejecución de los balances máxicos tomando en cuenta la estequiometría propia de la reacción

Para el desarrollo de los balances máxicos se estructuró una serie de pasos a seguir en donde intervinieron las diferentes etapas y unidades del proceso, además se tomó en consideración el cumplimiento de la ley de conservación de la materia. En la Figura 11 se puede observar un ejemplo de una reacción química para la obtención de amoníaco, en donde la estequiometría de la reacción nos dice que: tres moléculas de hidrógeno reaccionan con dos moléculas de nitrógeno para obtener dos moléculas de amoníaco. (Fogler, 2016)

Figura 11

Estequiometría aplicada en la obtención de un producto químico

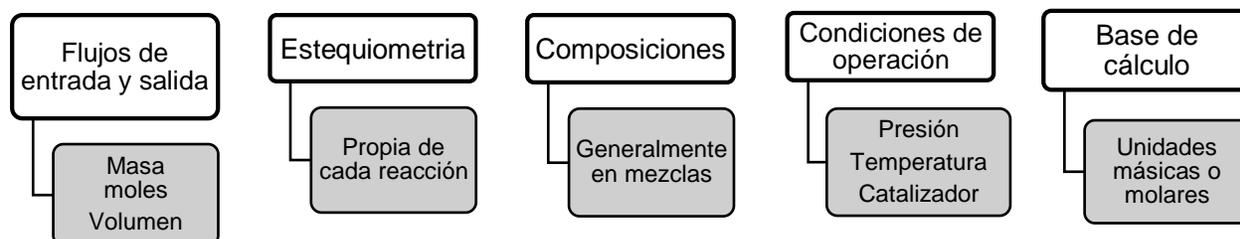


Nota. Estequiometría de la reacción para la obtención de una molécula de amoníaco.

Una sugerencia para el desarrollo de los balances másicos del proceso se muestran en la Figura 12, en donde, como primer paso se identifican las corrientes tanto de entrada y de salida de forma general y posteriormente se realiza el análisis para cada unidad de proceso, luego se desarrolla la estequiometría propia de la reacción y en el caso que existan mezclas se ejecuta un balance de las composiciones, como dato adicional se deben conocer las condiciones de operación del proceso tales como: presión, temperatura, tipo de catalizador, entre otras. Y finalmente se designa una base de cálculo que puede ser de moles o unidades másicas.

Figura 12

Pasos a seguir para el desarrollo del balance másico en una reacción.

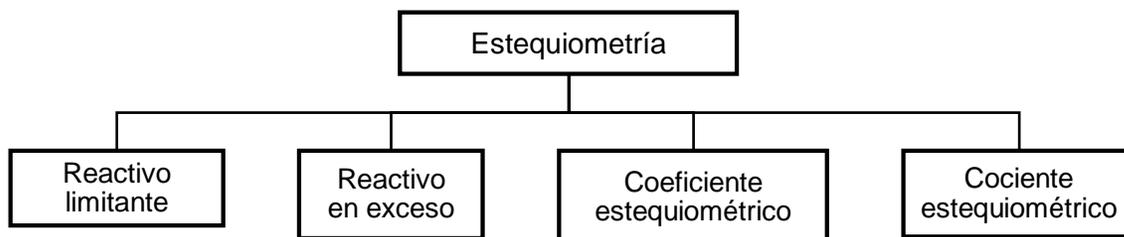


Nota. Variables a considerar para el desarrollo del balance másico en un proceso químico.

La estequiometría de la reacción es un paso muy importante al momento de determinar la cantidad de reactivos y productos que se necesita para que una reacción química se produzca. Como se ilustra en la Figura 13, los elementos más comunes para el desarrollo de la estequiometría propia de cada reacción son: reactivo limitante, reactivo en exceso, coeficiente estequiométrico y cociente estequiométrico.

Figura 13

Elementos más comunes para el desarrollo de la estequiometría propia de cada reacción.



Nota. Términos a considerar para el planteamiento de la estequiometria de la reacción.

Se tomó en cuenta el análisis de balance de masa con reacción química, para el desarrollo de los procesos de polimerización, la ecuación del balance general de materia está dado de la siguiente manera:

$$E-S+G-C=A.$$

Donde:

E: Entrada del componente

S: Salida del componente

G: Generación neta del componente

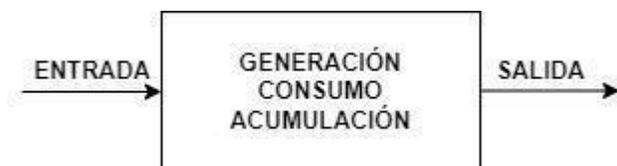
C: Consumo neto del componente

A: Acumulación del componente

Para minimizar la complejidad de los procesos se sugirió el uso de una caja negra, la cual tiene corrientes tanto de entradas y salidas y en su interior ocurren los procesos de consumo, acumulación o generación como se ilustra en la Figura 14. Todo esto se desarrolló con el objetivo de obtener corrientes menos complicadas y poder realizar el análisis completo del balance másico en el proceso (Murphy, 2007).

Figura 14

Diagrama general para el desarrollo de un balance de masa.



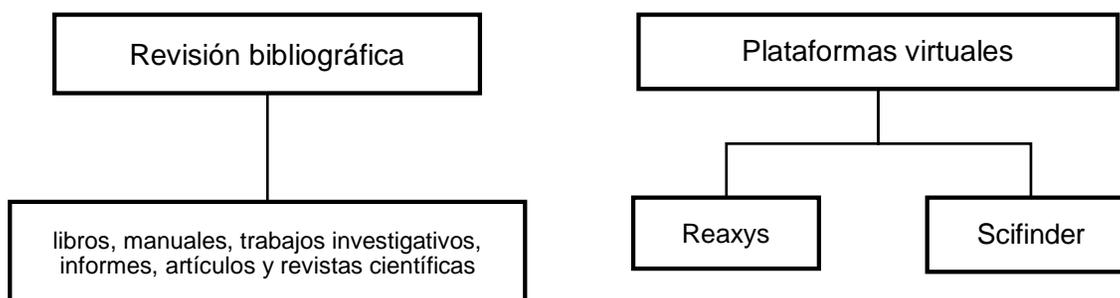
Nota. Elementos que se encuentran presentes al momento de desarrollar el balance de masa.

Búsqueda de las reacciones de polimerización del HDPE

La investigación de todas las reacciones químicas y mecanismos de reacción que intervienen en el proceso de obtención del HDPE, fueron encontradas y reportadas mediante patentes comerciales, artículos científicos, trabajos investigativos, libros, manuales, informes, y revistas científicas. Como herramienta adicional se hizo el uso de plataformas virtuales como *Reaxys* y *Scifinder*, las cuales nos brindan información acerca de las estructuras, propiedades, compuestos, y reacciones químicas de diferentes procesos de polimerización. Tal como se detalla en la Figura 15.

Figura 15

Fuentes de investigación para el proceso de polimerización del HDPE.



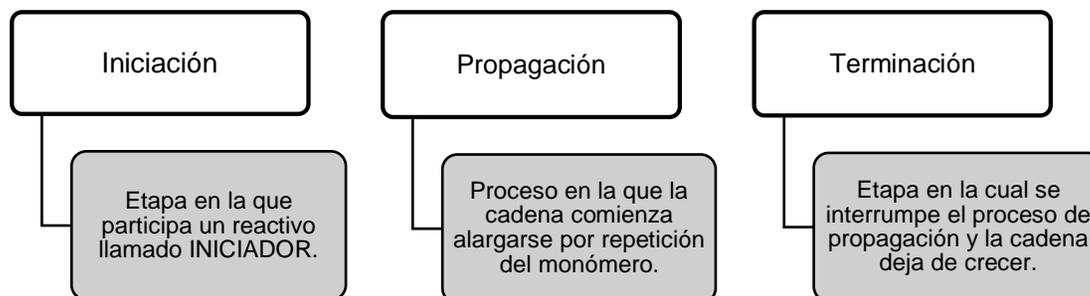
Nota. Plataformas tecnológicas y bibliográficas relevantes para la recolección de información.

Elaboración de diagrama de la polimerización del HDPE

En base a la investigación bibliográfica desarrollada, recolectada y reportada para la obtención del HDPE, se procedió a la ejecución de un diagrama completo del proceso de polimerización. Teniendo en cuenta los distintos mecanismos de reacción y las diversas transformaciones químicas que pueden ocurrir en las diferentes etapas a lo largo del proceso. Como se muestra en la Figura 16. Estas etapas son: iniciación, propagación de la cadena y terminación. (Malpass, 2013)

Figura 16

Etapas que intervienen en el proceso de polimerización



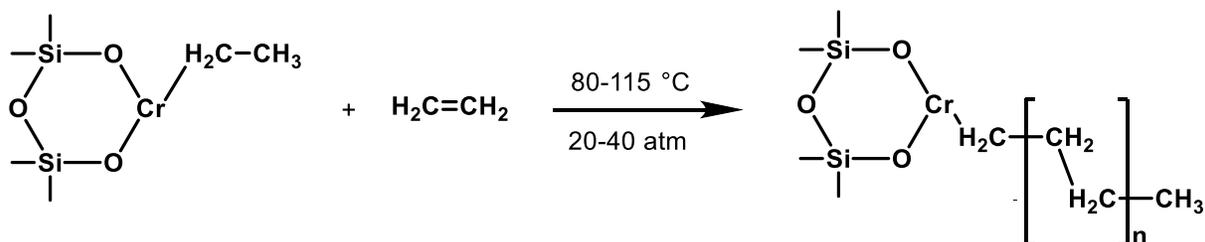
Nota. Etapas fundamentales que intervienen en el proceso de polimerización.

Reporte de las condiciones específicas en la producción del HDPE

El reporte de las condiciones específicas que intervienen en el proceso para la obtención del HDPE se realizó de manera bibliográfica a través de libros, patentes comerciales, artículos científicos y trabajos investigativos. Todas estas condiciones son necesarias para que el proceso de polimerización se desarrolle de una manera óptima, aumentando la producción y minimizando costos. En la figura 17, se puede observar las condiciones de presión y temperatura necesarias en el proceso de obtención del polietileno de alta densidad. (Koltzenburg et al., 2017)

Figura 17

Condiciones de operación para la obtención del polietileno de alta densidad



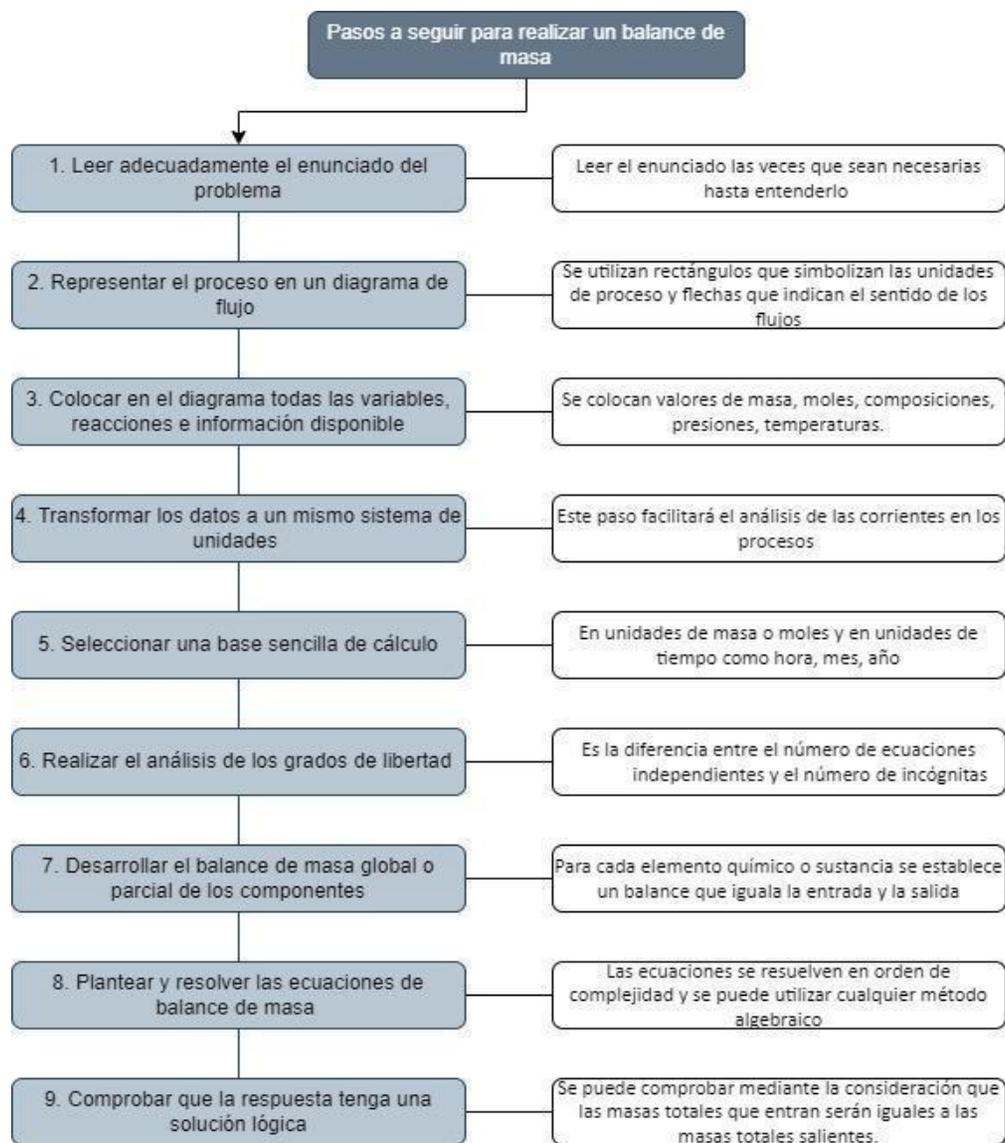
Nota. En la imagen se observa las condiciones de presión y temperatura para la obtención del polietileno de alta densidad. Tomado de Handbook of Polyethylene, por (Peacock, 1989)

Desarrollo de los cálculos para el balance másico del proceso

Para el desarrollo de los cálculos del balance másico, Murphy (2007) sugiere seguir una serie de pasos, los cuales se detallan en la Figura 18. Se realizaron diferentes balances en el proceso tales como: balance de masa total, balance para cada reactivo, balance para cada producto y balance para cada átomo que interviene en la reacción. Se debe tomar en consideración las unidades que se vayan a utilizar, estas pueden ser en flujo másico kg/h o también puede ser en flujo molar mol/h; de ser el caso se debe asignar un flujo base por lo general el valor es de 100 o 1000. Y al final de obtener los resultados de las corrientes se recomienda analizarlas y realizar un criterio de valor con el propósito de revisar si los resultados obtenidos son coherentes al proceso que se está desarrollando.

Figura 18

Pasos a seguir para el desarrollo de los cálculos del balance másico.



Nota. Paso a seguir para el desarrollo del balance másico de un proceso químico.

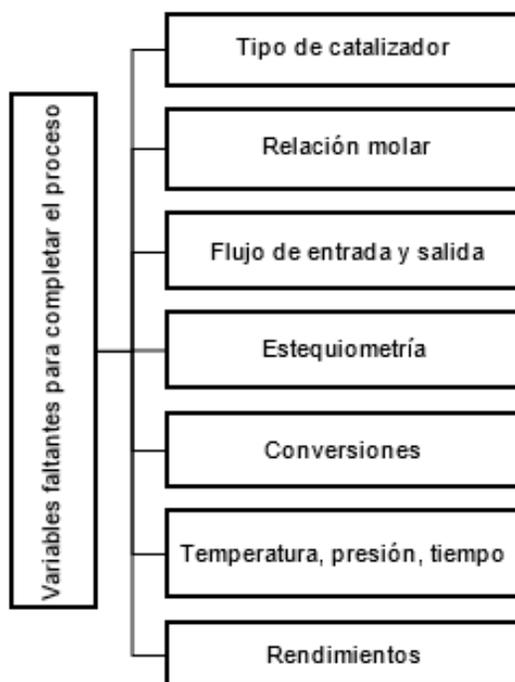
Búsqueda de todas las variables del proceso

La búsqueda y comparación de las variables que se encuentran en las diferentes formas de obtención del HDPE se realizó a través de libros, patentes comerciales, artículos científicos entre otras fuentes confiables; posteriormente se contrastó las condiciones que no se encuentran presentes en los demás procesos y se procedió a elaborar una lista de dichas variables.

Por medio del desarrollo de una tabla todas las variables que intervienen en el proceso como: tipo de catalizador, estequiometría, conversiones, relación molar, flujo de entrada y salida, tiempo, temperatura, presión y rendimientos se clasificaron con el fin de saber si son variables independientes de cada proceso, es decir, pueden o no estar presentes en los diferentes procesos de obtención, como se detalla en la Figura 19.

Figura 19

Diferentes variables para completar el proceso de polimerización



Nota. Diferentes factores a considerar en el proceso de polimerización.

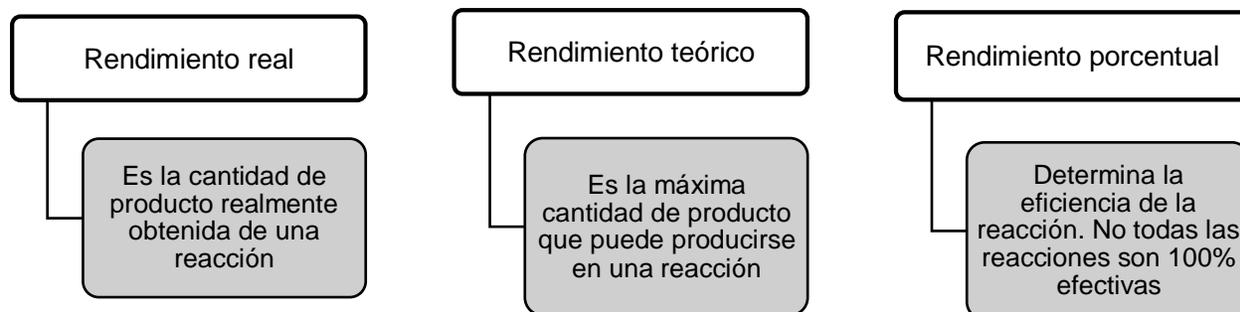
Determinación y presentación de rendimientos.

Los valores obtenidos tanto para los rendimientos teóricos y para los reportados en la literatura se contrastaron en esta sección. La investigación bibliográfica se realizó de una forma minuciosa para describir la obtención de las conversiones globales del HDPE.

Además se efectuó la determinación del rendimiento con valores similares a los empleados a escala industrial, con el propósito de contrastar los rendimientos teóricos, con los reportados en la literatura. En la Figura 20. Se muestran los conceptos de rendimiento real, teórico y porcentual en una reacción química (Izquierdo, 2016).

Figura 20

Conceptos relacionados a rendimiento real, teórico y porcentual



Nota. Definiciones de rendimiento real, rendimiento teórico y rendimiento porcentual para un proceso químico.

La finalidad del reporte de estas variables es abordar reacciones químicas y relaciones estequiométricas que se relacionen con los datos de rendimiento o conversión. Como herramienta suplementaria los datos de conversión se pueden obtener en páginas digitales de industrias o empresas a nivel mundial inmersas en la industria de los polímeros, así como también en artículos científicos relacionados con los rendimientos o conversiones de la producción del polímero. En la figura 21 se muestra a la planta de producción de HDPE a escala industrial.

Figura 21

Planta de producción de HDPE a escala industrial



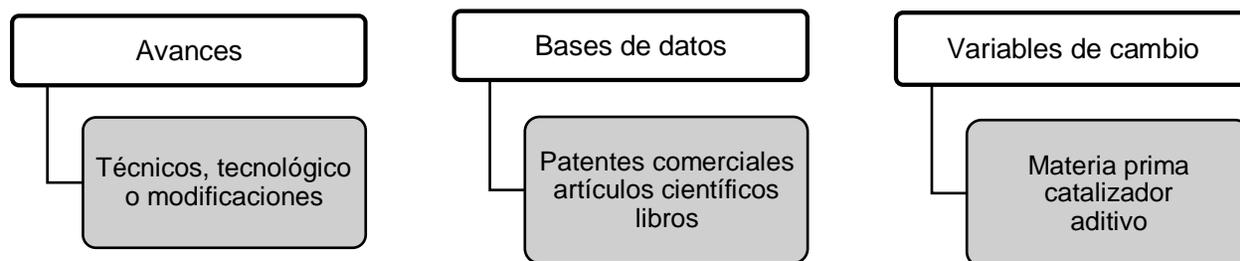
Nota. Complejo de procesos UNIPOL PE ubicado en West Virginia. Tomado de Univation Technologies.

Reporte de los rendimientos en cuanto a las nuevas técnicas o tecnologías utilizadas en la industria

Como se observa en la Figura 22, se realizó un enfoque en el desarrollo de todos los avances técnicos, tecnológicos o modificaciones que se han venido presentando en artículos científicos, libros y patentes comerciales a lo largo de los últimos cinco años para los procesos de obtención del HDPE.

Figura 22

Parámetros para el reporte de nuevas técnicas en la industria del HDPE



Nota. Factores a considerar para el reporte de nuevas técnicas o tecnologías de procesos.

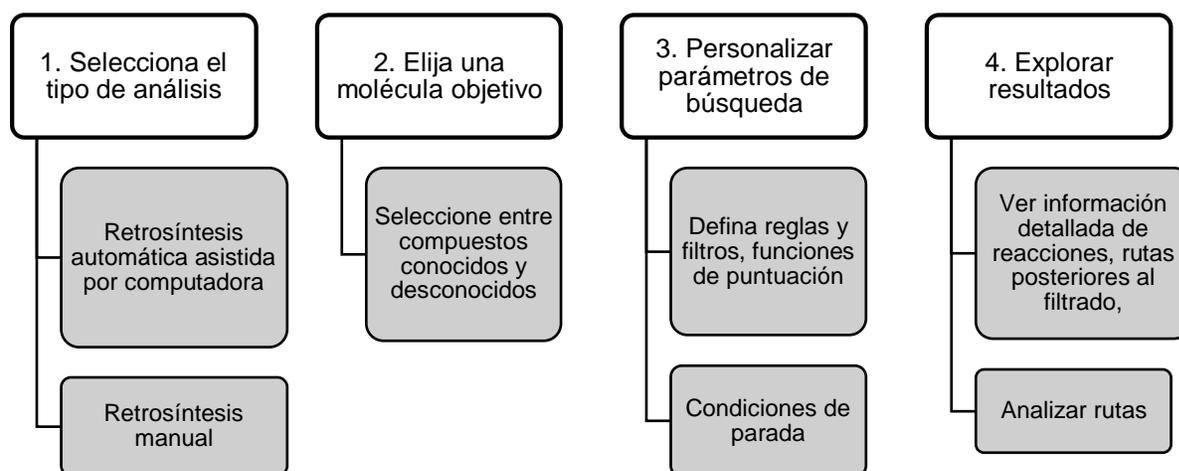
Ejecución de un análisis de retrosíntesis online con propósito de comparación

En este apartado el análisis de retro síntesis se implementó con el fin de comparar el HDPE. Ya que a partir del producto final de una molécula o compuesto, se desglosa y se obtiene una secuencia de estructuras ordenadas y precursoras. El algoritmo se descompone varias veces hasta obtener unidades funcionales básicas cada vez más sencillas.

El algoritmo proporciona grandes cantidades de datos que se basan en la biblioteca y plantillas de reacciones y mecanismos que ya se conocen, además pueden tener una o varias rutas de síntesis que al final se presentarán en una ventana de resultados. En la figura 23 se puede observar la secuencia para el desarrollo del análisis de retrosíntesis.

Figura 23

Secuencia para el desarrollo del análisis de retrosíntesis.



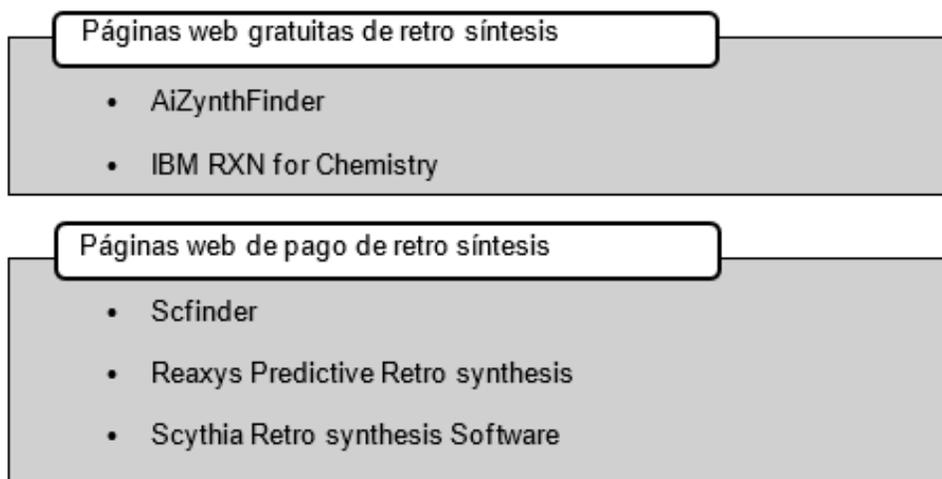
Nota. Pasos a seguir para obtener la información necesaria para el desarrollo de la retrosíntesis del producto final

Búsqueda de una plataforma con el fin de realizar una retro síntesis del producto final

Para realizar la retrosíntesis del producto final se ejecutó la búsqueda de plataformas digitales que ofrecieran el requerimiento, es así que, la Figura 24 nos muestra páginas digitales gratuitas de retrosíntesis y páginas web de pago para realizar la actividad de retrosíntesis del HDPE.

Figura 24

Páginas digitales gratuitas y de pago que cumplen el requerimiento de retrosíntesis



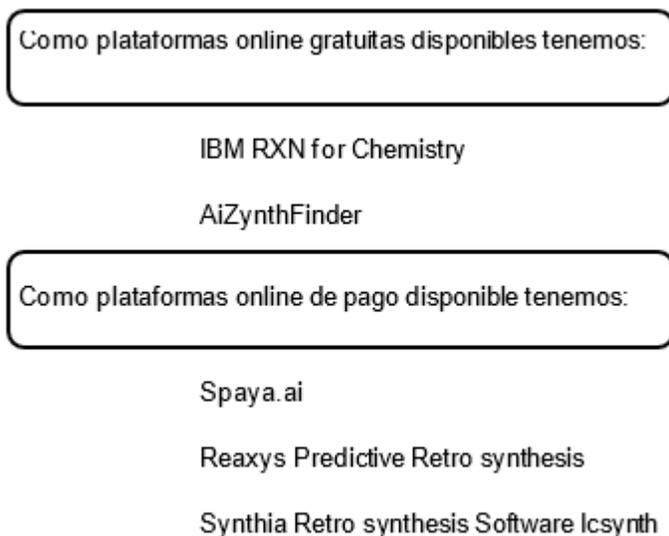
Nota. Reporte de las herramientas tecnológicas utilizadas para el desarrollo de la retrosíntesis.

Reporte del producto final

La página digital seleccionada debe reportar información relevante relacionada a las diferentes rutas de síntesis en la producción del HDPE, en donde se detallen los mecanismos de reacción consecutivos de las unidades funcionales del compuesto. Para la generación del polímero se han considerado criterios o estrategias de síntesis químicas más conocidas. En la Figura 25 se muestran algunas plataformas para la retrosíntesis del producto final.

Figura 25

Plataformas digitales dispuestas para la realización de la retrosíntesis



Nota. Reporte de las herramientas tecnológicas utilizadas para el desarrollo de la retrosíntesis.

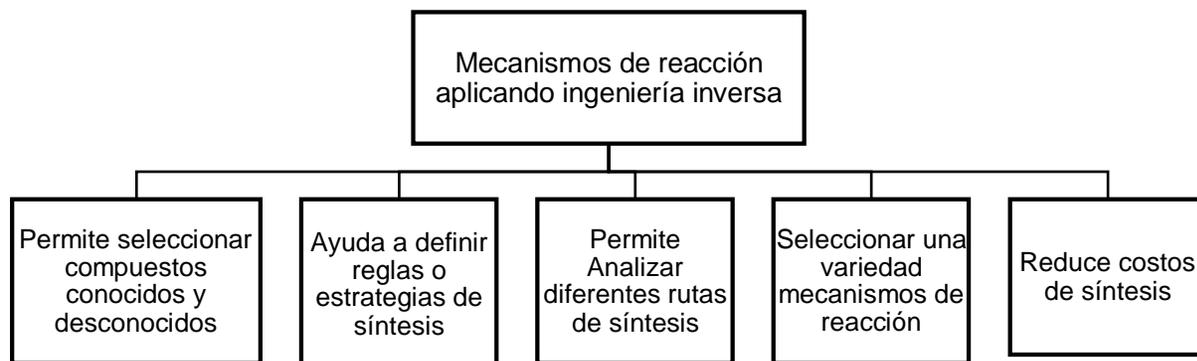
Interpretación de las reacciones químicas y los mecanismos de reacción mediante la ingeniería inversa

A través de la ingeniería inversa se pueden obtener diferentes alternativas de reacciones químicas, lo cual permite compararlas entre sí, y relacionar criterios como: la accesibilidad de materias primas, variabilidad de las unidades de proceso, costos, entre otros. Estos parámetros permiten obtener mejores resultados implementando el mejor uso de las corrientes de desecho, recirculando o purgando las materias primas que se pueden purificar o pre purificar durante el proceso de síntesis. (Ebewele, 2000)

Como se detalla en la Figura 26, los mecanismos de reacción se elegirán teniendo en cuenta criterios importantes, los cuales pueden significar un desarrollo u optimización para la obtención del HDPE, todo esto depende de las unidades fundamentales o monómeros que reaccionen en los pasos consecutivos durante el proceso de polimerización.

Figura 26

Interpretación de los mecanismos de reacción aplicando la ingeniería inversa



Nota. Pasos a seguir para la ejecución de la ingeniería inversa aplicada a los mecanismos de reacción en la producción del HDPE.

Capítulo IV

Análisis y discusión de resultados

Revisión del estado del arte de los reactivos, catalizadores, agentes coadyuvantes y aditivos a utilizarse en la síntesis del polietileno de alta densidad

En la elaboración de la lista de referencias bibliográficas se filtró la información más importante sobre el polímero HDPE, donde constan datos relacionados principalmente a los catalizadores usados en el proceso de obtención del polímero. Para lograr este objetivo, se emplearon referencias tomadas de libros y artículos científicos; como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3

Lista de referencias bibliográficas basadas en el catalizador usado para el HDPE.

Lista de referencias bibliográficas	Catalizador
(Ahmadi et al., 2016)	Catalizador Phillips sintetizado sobre soporte de sílice
(Choi & Tang, 2004)	Óxido de cromo soportado sobre alúmina
(Choi & Tang, 2004)	Compuestos orgánicos de cromo soportados sobre sílice, alúmina y AlPO_3
(Choi et al., 2004)	Catalizador Ziegler-Natta
	Catalizador de Metaloceno
(Farid et al., 2012)	Catalizador Ziegler-Natta
(Yuri et al., 2008)	Óxido de cromo soportado sobre sílice, sílice-alúmina, sílice-titanio.

Lista de referencias bibliográficas	Catalizador
(Myers & Lunsford, 1986)	Cromo soportado sobre gel de sílice
(Sharma & Liu, 2019)	Catalizador Ziegler-Natta
(Chee, 2006)	Catalizador Ziegler-Natta Catalizador Phillips Catalizador Metalloceno Catalizadores de metales de transición tardía
(McKenna & Soares, 2001)	Óxido de cromo soportado sobre alúmina
(Weckhuysen & Schoonheydt, 1999)	Catalizadores Cr/SiO ₂
(Dennis B. Malpass, 2013)	Precursores de cromo basados en cromato de bis(trifenilsililo)

Nota. Diferentes tipos de catalizadores utilizados en la producción del HDPE a escala industrial.

Por otra parte se efectuó una revisión bibliográfica con el fin de obtener fuentes de información relevantes a partir de patentes comerciales. Como se detalla en la tabla 4, la búsqueda y compilación de información se logró por medio de patentes en donde se detalla el nombre y número de publicación, las cuales nos permitirán obtener una información más sobresaliente en el proceso de obtención del polímero.

Tabla 4

Lista de patentes comerciales para la obtención de HDPE

Lista de patentes comerciales	Catalizador	Número de publicación
(Cann & Hill, 2011)	Cocatalizador de alquil-aluminio	0060111 A1
(Kissin & Brandolini, 2008)	Catalizadores de organocromo soportados	10,1002
(Havas et al., 1994)	Catalizador a base de óxido de cromo	5,306,792
(Vantomme et al., 2020)	Catalizador de metalloceno	2,764,413
(Mihan, 2007)	Catalizadores Phillips basados en óxido de cromo	2,308,484

Nota. Patentes las cuales detallan catalizadores utilizados en la producción del HDPE a escala industrial

Reporte de la información obtenida a partir de los artículos científicos

En la actualidad los catalizadores usados ampliamente en la producción de HDPE en procesos de polimerización en fase líquida y gaseosa son los catalizadores de óxido de cromo, conocidos como catalizadores *Phillips*. El método más utilizado para la producción de HDPE se realiza mediante la catálisis del etileno con el óxido de cromo y representa un poco más de la mitad de la producción mundial. (Peacock, 1989)

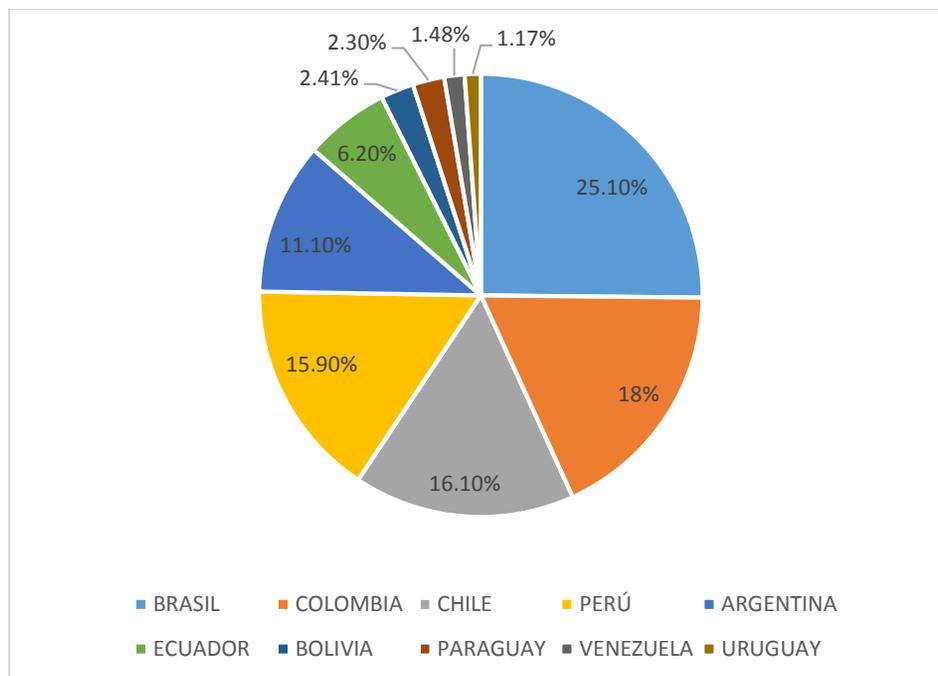
. El polietileno resultante de la polimerización del etileno mediante el uso de catalizadores del tipo *Phillips* en gran medida es lineal y se obtiene niveles de cristalinidad altos, por otra parte las densidades son superiores a 0.94 gr/cm^3 . Es por ello que el grupo de catalizadores de óxido de cromo representan el 70% aproximadamente en la producción mundial de PEAD. (Chalmers & Meier, 2008)

La invención de Cann, et al. (2011), hace referencia al uso de catalizadores a base de cromo con activadores de alquil-aluminio; los mismos que permiten el control de la distribución del peso molecular del polímero, y la ramificación de la cadena lateral, además poseen productividades deseables.

Contraste de la información obtenida con lo reportado por las industrias nacionales e internacionales

La producción mundial de HDPE alcanzó una cantidad de 45 millones de toneladas en el año 2020, y se proyecta que crecerá un 2,9% anual hasta el año 2026. En América Latina el Ecuador ocupa el sexto lugar en valores de importaciones de polímero, como se puede observar en la Figura 27 el porcentaje corresponde al 6,20% de la demanda total del continente (OEC).

En base a los datos obtenidos del Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC), el Ecuador reporta una demanda aproximada de 270.000 toneladas por año de HDPE. Sin embargo el Ecuador posee una oferta actual nula ya que no existe una industria petroquímica para la producción de los diferentes polímeros sintéticos que se utilizan en la vida cotidiana. Según datos del Banco Central del Ecuador (BCE), en el periodo enero a mayo de 2021 las importaciones del polímero alcanzaron un total de USD 43,9 millones. Además, la fabricación de productos plásticos en el Ecuador presenta una tasa de crecimiento positiva, ya que se observó un incremento del 3,9% en el año 2020 en relación al 2019.

Figura 27*Importadores de HDPE en América Latina*

Nota. En el gráfico se observa el valor de importaciones de HDPE en América Latina. Datos tomados de: El Observatorio de Complejidad Económica (OEC).

Búsqueda de las variables que intervienen en la síntesis estequiométrica para la producción del polietileno de alta densidad.

Se desarrolla la recolección, depuración y ordenamiento de información bibliográfica referente a los distintos factores y datos técnicos que se encuentran presentes en el proceso de obtención del HDPE, tomando como un factor relevante el catalizador que se utiliza para su proceso de polimerización. Como se observa en la tabla 5. Los datos presentados fueron tomados de los autores: (Wang et al., 2016), (Chee, 2016), (Barcia, 2017), entre otros.

Tabla 5

Catalizadores utilizados en la producción de HDPE.

	Polietileno catalizado con Metaloceno	Polietileno catalizado con Ziegler-Natta	Polietileno catalizado por Phillips
Tipo de Catalizador	Metaloceno	Tetracloruro de Titanio	Catalizador basado en Óxido de cromo
Iniciador	Alquilos de aluminio	Tetraetil aluminio	Alquilos de aluminio
Relación molar	-	-	Nitrógeno:1/catalizador:8
Temperatura	65-98 °C	30 – 100 °C	80 – 115 °C
Tiempo	1-2,5 horas	1 – 3 horas	1-4 horas
Densidad	0.915-0.918 g/cm ³	0.936 – 0.939 g/cm ³	0.941 – 0.969 g/cm ³
Estequiometria	1	1	1
Reactivo limitante	Etileno	Etileno	Etileno
Reactivo en exceso	-	Hidrógeno	Hidrógeno
Presión	50 - 100 atm	1 – 20 atm	20 – 40 atm

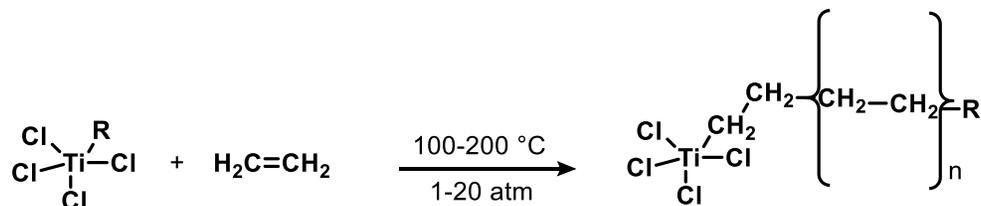
Nota. La tabla contiene información de los distintos factores y datos técnicos que intervienen en el proceso de polimerización del etileno. Tomado de (Wang et al., 2016), (Chee, 2016), (Barcia, 2017).

Desarrollo de la estequiometría de la reacción de polimerización de artículos y procesos industriales

Existen cuatro familias principales de catalizadores que se utilizan para la polimerización del etileno: Ziegler-Natta, Phillips, Metalocenos y metales de transición tardía. En la actualidad los dos primeros catalizadores antes mencionados se utilizan para la producción de HDPE. Como se observa en la Figura 28 el catalizador Ziegler-Natta está constituido principalmente por un complejo catalítico de tetracloruro de titanio y alquil de aluminio; las condiciones de reacción para la polimerización ocurren a presiones atmosféricas y a temperaturas comprendidas entre 100-200 °C. (Wangi, et al. 2016)

Figura 28

Polimerización de HDPE mediante catalizadores Ziegler-Natta.

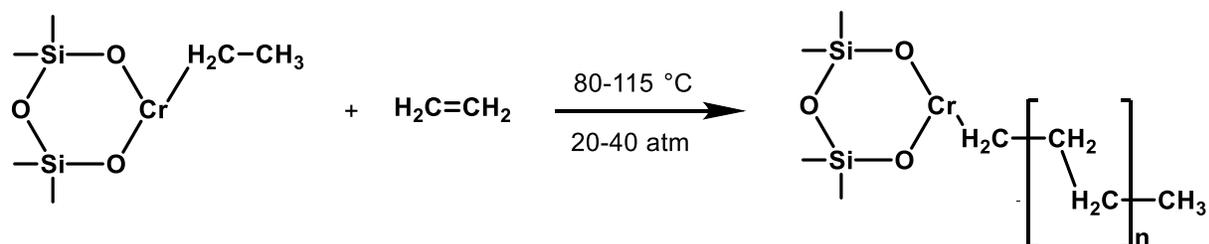


Nota. Se muestra las condiciones de temperatura y presión en la polimerización de polietileno utilizando catalizadores Ziegler-Natta. Tomado de Handbook of Polyethylene, por (Peacock, 1989)

Como se observa en la Figura 29 los catalizadores Phillips en la actualidad se han convertido en los catalizadores más usados a nivel industrial en la producción de HDPE alrededor del mundo. El procedimiento se realiza mediante la catálisis del etileno con el óxido de cromo y se obtiene un producto final que resulta altamente lineal con niveles de cristalinidad altos y densidades superiores a 0.94 gr/cm³. (Chalmers & Meier, 2008)

Figura 29

Polimerización de HDPE mediante catalizadores Phillips.



Nota. Se muestra las condiciones de temperatura y presión en la polimerización de polietileno utilizando catalizadores Phillips. Tomado de Handbook of Polyethylene, por (Peacock, 1989)

Ejecución de los balances de masa estructurando la estequiometría propia de cada reacción

Para el desarrollo de los balances de masa del proceso se tuvo en cuenta las unidades de proceso más importantes que posee el mismo; el cual consta de un reactor de lecho fluidizado, un sistema de purga para remover el etileno que no se ha convertido y otro sistema para eliminar el desactivador del catalizador. Las corrientes de alimentación tanto de etileno como de hidrógeno se fijaron respondiendo a la demanda que tiene el país en la actualidad. Por último la estequiometría que más se adapta al proceso involucra catalizadores *Phillips* ya que con su participación se pueden obtener mayores aplicaciones del polímero.

Búsqueda de las reacciones de polimerización para el polietileno de alta densidad (HDPE)

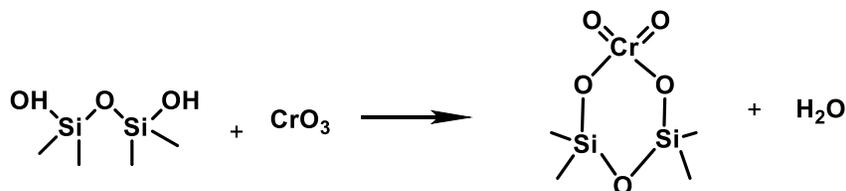
En la Figura 30 se muestra la etapa de iniciación en el proceso de polimerización del HDPE, en donde el primer paso en la preparación de catalizadores tipo *Phillips* es la impregnación de un soporte de sílice altamente poroso o aluminosilicato de bajo contenido de

alúmina con una solución acuosa de ácido crómico o trióxido de cromo. Después del secado, el catalizador se activa calentándolo a 500–700°C en un ambiente oxidativo lo que produce la creación de especies de cromato de sililo en la superficie, que son precursores del sitio activo.

(Peacock, 1989)

Figura 30

Etapa de iniciación.

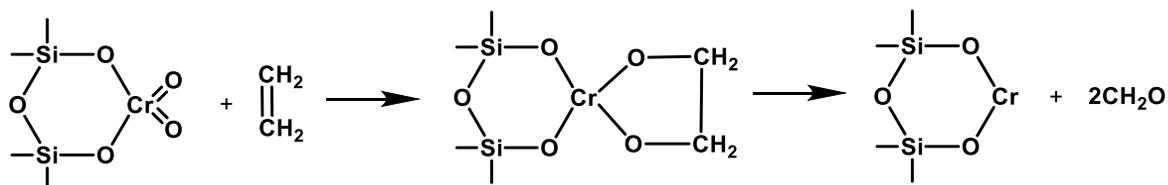


Nota. Se muestra las condiciones de temperatura y presión en la polimerización de polietileno utilizando catalizadores Phillips. Tomado de Handbook of Polyethylene, por (Peacock, 1989)

En la Figura 31 se muestra la etapa de propagación en el proceso de polimerización del HDPE, en donde el sitio activo comprende un enlace cromo-carbono que complementa una molécula de etileno entrante, que luego procede a insertarse entre el cromo y el carbono.

Figura 31

Etapa de propagación.

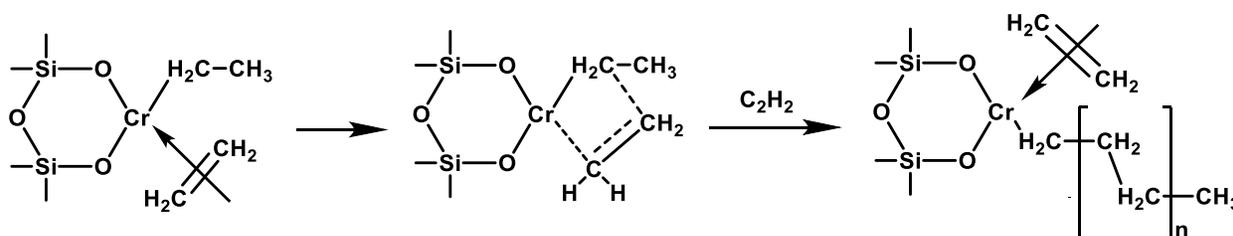


Nota. Se muestra las condiciones de temperatura y presión en la polimerización de polietileno utilizando catalizadores Phillips. Tomado de Handbook of Polyethylene, por (Peacock, 1989)

La naturaleza del soporte juega un papel clave en el mantenimiento de la actividad del catalizador durante períodos prolongados como se detalla en la Figura 32 el catalizador friable soporta fragmentos a medida que crecen las partículas de polímero, exponiendo nuevos sitios precursores que el etileno reduce de forma activa en el reactor. Dichos soportes aceleran el crecimiento del polímero en muchos centros activos. (Peacock, 1989)

Figura 32

Etapas de terminación.



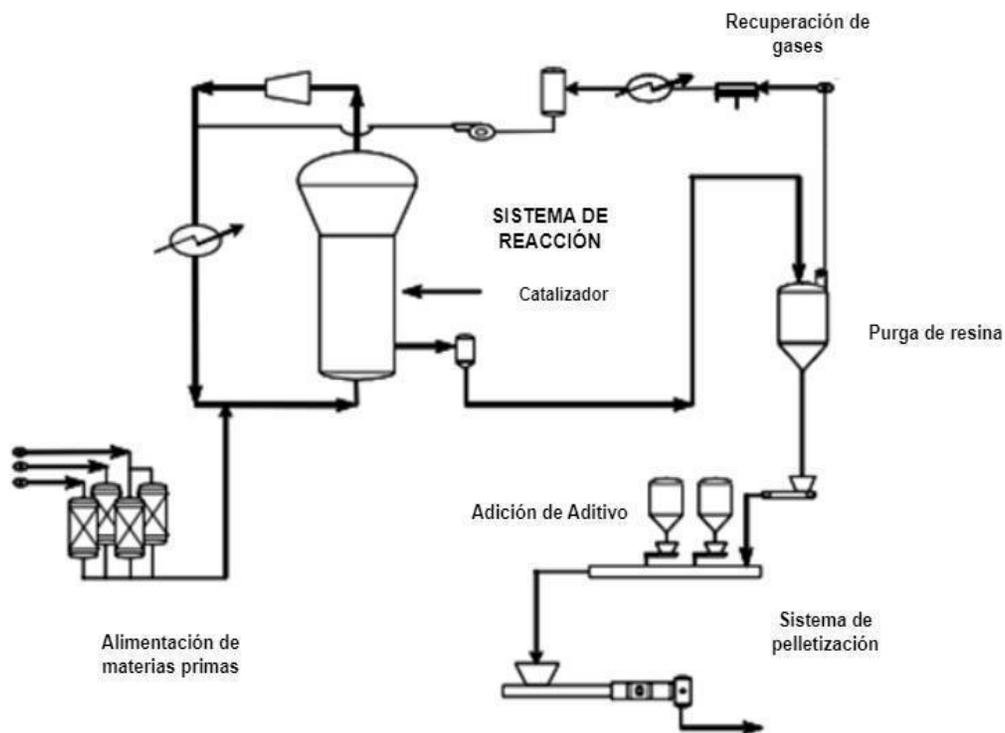
Nota. Se muestra las condiciones de temperatura y presión en la polimerización de polietileno utilizando catalizadores Phillips. Tomado de Handbook of Polyethylene, por (Peacock, 1989)

Elaboración de un diagrama de acuerdo con el proceso de polimerización del polietileno de alta densidad (HDPE).

Como se detalla en la Figura 33, el sistema consiste en cuatro unidades de proceso las cuales son: un reactor, una sección de purga de gas de resina, un mezclador y una zona para la recuperación de gases. El etileno que no se ha convertido sale del reactor por la parte superior y se mezcla con la corriente que proviene de la sección de recuperación de gases para posteriormente ingresar de nuevo al reactor. (Barcia, 2017)

Figura 33

Proceso UNIPOL para la producción de polietileno de alta densidad



Nota. En la figura se muestra el esquema para la producción de HDPE mediante el proceso UNIPOL. Tomado de *Progress in technology and catalysts for gas phase polyethylene processes*, por (Wang et al., 2016)

Reporte de las condiciones específicas en la producción del polietileno de alta densidad (HDPE)

Para la ejecución de los balances de masa mediante la tecnología UNIPOL se tomaron en consideración algunos datos técnicos y recomendaciones, tomado de (Farid et al., 2012) que se detallan en la Tabla 6.

Tabla 6

Condiciones de operación y datos técnicos para el balance de masa

Relación de polimerización	1 mol de etileno → 1 mol de polietileno
Temperatura de reactor	80°C
Presión	30 bar
Conversión total de etileno	100%
Conversión del etileno por paso en el reactor	3.33 %
Catalizador	20 Kg de Polietileno / 1 g de cat 20000 g polietileno / g de cat.
Aditivo	5.572701% en peso
Relación: Nitrógeno/catalizador	1/8
Recirculación del hidrógeno al inicio del proceso	10%
Concentración recomendada de etileno e hidrógeno (datos experimentales)	Etileno (mol/m ³)= 4x10 ⁻⁴ Hidrógeno (mol/m ³)= 9,6x10 ⁻⁵
Relación en masa de etileno a hidrógeno	58,33

Nota. Datos técnicos y condiciones de operación para el desarrollo del balance másico del proceso *UNIPOL*. Tomado de (Farid et al., 2012).

Concentración recomendada de etileno e hidrógeno (datos experimentales)

$$\text{Etileno} = 4 \times 10^{-4} \text{ (mol/m}^3\text{)}$$

$$\text{Hidrógeno} = 9,6 \times 10^{-5} \text{ (mol/m}^3\text{)}$$

Transformando la proporción molar a proporción en peso, se tiene:

$$\text{Etileno} = (4 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^3) \times (28 \text{ g/mol}) = 0,0112 \text{ g/m}^3$$

$$\text{Hidrógeno} = (9,6 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^3) \times (2 \text{ g/mol}) = 0,000192 \text{ g/m}^3$$

$$\text{Relación en masa de etileno a hidrógeno: } (0,0112/0,000192) \text{ g/m}^3 = 58,33$$

Con todos los parámetros antes mencionados se procede a realizar el balance másico correspondiente al proceso de obtención del polietileno de alta densidad mediante la tecnología de proceso UNIPOL.

Desarrollo de los cálculos del balance másico global del proceso

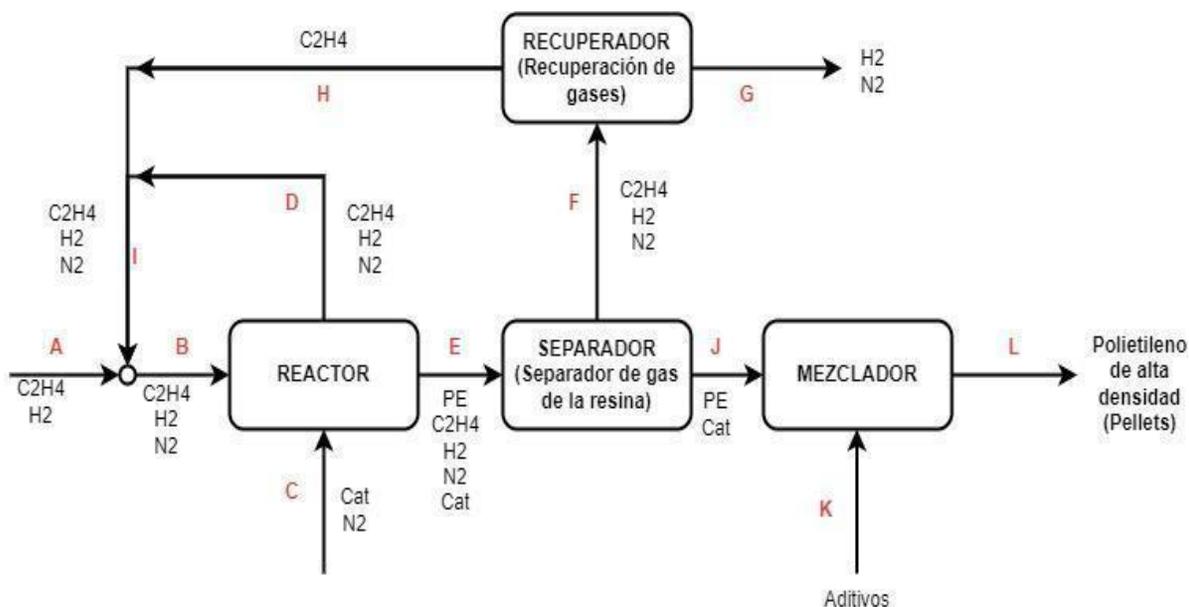
El balance de masa se ha realizado teniendo en cuenta la demanda actual que tiene el país, la cual corresponde a 270000 toneladas al año; según datos reportados del INEC. Además se considera una operación continua de 330 días aproximadamente; lo cual corresponde a 8000 horas al año.

- Capacidad: 270000 ton/año
- 8000 horas/año
- Proceso continuo: 33750,00 kg/h

En la Figura 34 se presenta el diagrama de bloques realizado, en donde se observan las diferentes unidades de proceso que presenta el proceso UNIPOL, la cual consta de una alimentación, una sección de reacción, un separador de gas de resina, una sección de recuperación de gases y finalmente un mezclador. De igual manera se detallan todas las corrientes tanto de entrada como de salida del proceso.

Figura 34

Diagrama de bloques del proceso UNIPOL para la producción de polietileno de alta densidad.



Nota. En la figura se muestra el diagrama de bloques para la producción de HDPE mediante el proceso UNIPOL. Adaptado de *Progress in technology and catalysts for gas phase polyethylene processes*, por (Dengfei et al., 2010)

Alimentación

Corriente A.

El proceso inicia con la alimentación de etileno e hidrógeno en las siguientes proporciones:

Etileno: 31860 kg/h

Hidrógeno: para la corriente de alimentación de hidrógeno se considera 10% en exceso:

Hidrógeno: $1,10 \times (31860 / 58,33) - 60,074 = 540$ kg/h

Masa total en corriente A: 31860 kg/h + 540 kg/h = 32400 kg/h

Corriente A	
Etileno	Hidrógeno
31860 kg/h	540 kg/h
Total: 32400 kg/h	

Sección del reactor

Corriente B.

El cálculo para la corriente B se obtuvo por un método iterativo y se consideró la conversión por paso la cual corresponde a 3.33%. Teniendo en cuenta que, lo que no reacciona se recicla.

Etileno: 965454,5672 kg/h

Hidrógeno: 606,9716 kg/h

Nitrógeno: 12,7476 kg/h

Masa total en corriente B: $965454,5672 \text{ kg/h} + 606,9716 \text{ kg/h} + 12,7476 \text{ kg/h} = 966074,28 \text{ kg/h}$

Corriente B		
Etileno	Hidrógeno	Nitrógeno
965454,5672 kg/h	606,9716 kg/h	12,7476 kg/h
Total: 966074,28 kg/h		

Corriente C.

La corriente C hace referencia a la cantidad utilizada de catalizador, el cual posee nitrógeno que sirve como transporte.

Catalizador: 20 kg de polietileno / 1 gr de catalizador: 20000 gr de polietileno / gr de catalizador

Transformando a fracción en peso:

$$W_{\text{cat}} = 1/20000 = 0,00005$$

$$W_{\text{PEAD}} = 0,99995$$

$$\text{Catalizador: } 0,00005 \times (1 - 0,05572701) \times 33750 \text{ Kg/h} = 1,59346 \text{ kg/h}$$

$$\text{Nitrógeno: } 8 \times 1,59346 \text{ kg/h} = 12,7476 \text{ kg/h}$$

$$\text{Masa total en corriente C: } 1,59346 \text{ kg/h} + 12,7476 \text{ kg/h} = 14,34114 \text{ kg/h}$$

Corriente C	
Catalizador	Nitrógeno
1,59346 kg/h	12,7476
Total: 14,34114 kg/h	

Corriente D.

Se toma en consideración que el 90 % de los gases que no reaccionan salen por la corriente D y el 10% de los gases salen por la corriente E.

$$\text{Etileno: } 0,90 \times (1 - 0,0333) \times (965454,5672) = 840235,109 \text{ kg/h}$$

$$\text{Hidrógeno: } 0,90 \times (606,9716 - 540) = 60,074 \text{ kg/h}$$

$$\text{Nitrógeno: } 12,7476 \text{ kg/h}$$

Masa total en corriente D: $840235,109 \text{ kg/h} + 60,074 \text{ kg/h} + 12,7476 \text{ kg/h} = 840307,93 \text{ kg/h}$

Corriente D		
Etileno	Hidrógeno	Nitrógeno
840235,109 kg/h	60,074 kg/h	12,7476 kg/h
Total: 840307,93 kg/h		

Corriente E.

La corriente efluente del reactor sale con el 10% de los gases no reaccionados y se forma el polímero con un 0.5% de catalizador

HDPE: $(0.0333 \times 965454,5672) + (0.0333 \times 606,9716) = 31880,04 \text{ kg/h}$

Etileno: $0,10 \times (1 - 0.0333) \times (965454,5672) = 93359,456 \text{ kg/h}$

Catalizador = $1,59346 \text{ kg/h}$

Hidrógeno en E = Hidrógeno en D = $60,074 \text{ kg/h}$

Nitrógeno: $12,7476 \text{ kg/h}$

Masa total en corriente E: $(31880,04 \text{ kg/h} + 93359,456 \text{ kg/h} + 1,59346 \text{ kg/h} + 60,074 \text{ kg/h} + 12,7476 \text{ kg/h}) = 125313,911 \text{ kg/h}$

Corriente E				
HDPE	Etileno	Catalizador	Hidrógeno	Nitrógeno
31880,04 kg/h	93359,456 kg/h	1,59346 kg/h	60,074 kg/h	12,7476 kg/h
Total: 125313,911 kg/h				

Sección del separador de gas de resina

Corriente F.

En la corriente F se separan los gases (etileno, hidrógeno y nitrógeno) y el PEAD y el catalizador se dirigen hacia la siguiente unidad de proceso.

Etileno: 93359,456 kg/h

Hidrógeno: 60,074 kg/h

Nitrógeno: 12,7476 kg/h

Masa total en corriente F: $93359,456 \text{ kg/h} + 60,074 \text{ kg/h} + 12,7476 \text{ kg/h} = 93432,27 \text{ kg/h}$

Corriente F		
Etileno	Hidrógeno	Nitrógeno
93359,456 kg/h	60,074 kg/h	12,7476 kg/h
Total: 93432,27 kg/h		

Corriente J.

La corriente contiene todo el polímero formado y una pequeña cantidad de catalizador que se pierde en el proceso.

HDPE: $(0.0333 \times 965454,8672) + (0.0333 \times 606,9716) = 31858,04 \text{ kg/h}$

Catalizador= 1,59346 kg/h

Masa total en corriente J: $31880,04 \text{ kg/h} + 1,59346 \text{ kg/h} = 31859,633 \text{ kg/h}$

Corriente J	
HDPE	Catalizador
31880,04 kg/h	1,59346 kg/h
Total: 31859,633 kg/h	

Sección de recuperación de gases

Corriente G.

En esta corriente todo el nitrógeno e hidrógeno es separado del proceso mediante una membrana y el etileno se recupera y se realimenta al proceso.

Hidrógeno: 60,074 kg/h

Nitrógeno: 12,7476 kg/h

Masa total en corriente G : 60,074 kg/h + 12,7476 kg/h = 72,8216 kg/h

Corriente G	
Hidrógeno	Nitrógeno
60,074 kg/h	12,7476 kg/h
Total: 72,8216 kg/h	

Corriente H.

La corriente H está constituida por todo el etileno que se recuperó del proceso.

Etileno: 93359,456 kg/h

Masa total en corriente H: 93359,456 kg/h

Corriente H
Etileno
Total: 93359,456 kg/h

Corriente I.

En la corriente I se junta la corriente H que tiene etileno y la corriente D que contiene etileno, hidrógeno y nitrógeno.

Etileno: $93359,456 \text{ kg/h} + 840235,109 \text{ kg/h} = 933594,565 \text{ kg/h}$

Hidrógeno: $60,074 \text{ kg/h}$

Nitrógeno: $12,7476 \text{ kg/h}$

Masa total en corriente I: $933594,565 \text{ kg/h} + 60,074 \text{ kg/h} + 12,7476 \text{ kg/h} = 933667,39 \text{ kg/h}$

Corriente I		
Etileno	Hidrógeno	Nitrógeno
$933594,565 \text{ kg/h}$	$60,074 \text{ kg/h}$	$12,7476 \text{ kg/h}$
Total: 933667,39 kg/h		

Sección del mezclador.

Corriente K.

Se adicionan aditivos al polímero para brindarle diversas propiedades ópticas; es decir modificar algunas propiedades del polímero para que cumplan con los requisitos de los clientes. Para el caso del PEAD se adiciona aproximadamente 5.572701% en peso de aditivo.

Aditivo: $(33750 \text{ kg/h}) \times (0,05572701) = 1880,786 \text{ kg/h}$

Masa total en corriente K: 1880,786 kg/h

Corriente K
Aditivo
Total: 1880,786 kg/h

Corriente L.

Es el producto final que se obtiene del proceso

HDPE= 31858,04 kg/h

Catalizador = 1,59346 kg/h

Aditivo = 1880,786 kg/h

Masa total en corriente L: $31880,04 \text{ kg/h} + 1,59346 \text{ kg/h} + 1881,4255 \text{ kg/h} = 33750,42 \text{ kg/h}$

Corriente L		
HDPE	Catalizador	Aditivo
31858,04 kg/h	1,59346 kg/h	1880,786 kg/h
Total: 33750,42 kg/h		

En la tabla 7, se expone un resumen de todos los componentes y de las corrientes que intervinieron en el desarrollo del balance de masa del proceso, así como el flujo másico que corresponden a las mismas en unidades de kg/h. y al final se observa que se obtiene la cantidad de 33750,42 kg/h la cual corresponde a la demanda actual de HDPE en el país.

Tabla 7

Cuadro de resumen del balance de masa del proceso UNIPOL

Flujo másico						
[kg/h]						
Componentes	A	B	C	D	E	F
Etileno	31860	965454,56		840235,109	93359,46	93359,46
Hidrógeno	540	606,97		60,07	60,07	60,07
Catalizador			1,59		1,59	
Nitrógeno		12,75	12,75	12,75	12,75	12,75
HDPE					31879,45	
Aditivos						
Total	32400	966074,28	14,34	840307,93	125313,91	93432,27

Flujo másico						
[kg/h]						
Componentes	G	H	I	J	K	L
Etileno		93359,46	93359,46			
Hidrógeno	60,07		60,074			
Catalizador				1,59		1,59
Nitrógeno	12,75		12,75			
HDPE				31858,04		31858,04
Aditivos					1880,78	1880,79
Total	72,8216	93359,456	933667,39	31859,633	1880,78	33750,42

Nota. Flujos másicos obtenidos de manera manual del balance de masa del proceso UNIPOL.

Comparación los resultados obtenidos en el balance másico empleando un simulador de procesos químicos.

Con la finalidad de comprobar los valores de flujos másicos obtenidos, se empleó un simulador de procesos químicos, en donde se detallan las unidades de proceso que intervienen en la producción del polietileno de alta densidad de manera industrial, basado en la tecnología UNIPOL.

Para el desarrollo de la simulación se eligió la ecuación de estado PC-SAFT (Teoría de fluidos estadísticos de cadena perpetua) ya que, según los autores Pedrosa et al. (2006) dicha ecuación ha sido utilizada ampliamente para sistemas poliméricos.

Los parámetros cinéticos empleados en la simulación se tomaron de los autores Choi & Ray (1985), teniendo en consideración que la velocidad de reacción se determinó mediante una modificación de la ecuación de Arrhenius. Por otra parte, todos los componentes necesarios para el desarrollo de la simulación se encuentran disponibles dentro de la base de datos del simulador.

Para la reacción de polimerización se empleó un sistema de reacción considerando el trabajo desarrollado por los autores Farid et al. (2012) con los resultados arrojados por la simulación del sistema de reacción se comparó y contrastó los valores referentes al balance de masa del proceso realizados de forma manual, para las especificaciones de diseño se tomaron los valores de los flujos másicos tanto del polietileno de alta densidad, hidrógeno, etileno y catalizador.

Cálculos previos para el desarrollo del balance de masa en el software

$$\text{HDPE} + \text{Aditivos} = 33750 \text{ kg/h}$$

De donde, sabiendo que el HDPE contiene catalizador: 20000 gr polietileno / g de cat.

Transformando a fracción en peso:

$$W_{\text{cat}} = 1/20000 = 0,00005$$

$$W_{\text{HDPE}} = 1 - 0,00005 = 0,99995$$

Sabiendo que: $W_{\text{aditivo}} = 0,05572701$

$$\text{Catalizador: } 0,00005 \times (1 - 0,05572701) \times 33750 \text{ Kg/h} = 1,59346 \text{ kg/h}$$

$$\text{HDPE}_{\text{puro}}: 0,99995 \times (1 - 0,05572701) \times 33750 \text{ Kg/h} = 31867,62 \text{ kg/h}$$

$$\text{Aditivos: } (0,05572701) \times 33750 \text{ Kg/h} = 1880,80 \text{ kg/h}$$

HDPE_{puro}	Catalizador	Aditivo
31867,62 kg/h	1,59346 kg/h	1880,80 kg/h
Total: 33750,013 kg/h		

Una vez realizados los cálculos de todos los parámetros necesarios mencionados en el apartado anterior, se procede a correr el programa y se realiza la comparación de los resultados obtenidos, es así que, para un valor de producción del HDPE puro correspondiente a 31869,97 kg/h los valores obtenidos de etileno e hidrógeno en la alimentación son 32413,4 kg/h y 555,026 kg/h correspondientemente. Como se puede observar en la tabla 8.

Tabla 8

Flujos másicos obtenidos con la asistencia del simulador

	Units	J-HDPE	ETILENO	H2
Average MW		28.0545	28.0538	2.01588
* Mole Flows	kmol/hr	1135.97	1155.4	275.327
* Mole Fractions				
- Mass Flows	kg/hr	31869.2	32413.4	555.026
ETHYL-01	kg/hr	0	32413.4	0
CHROM-01	kg/hr	0.00323714	0	0
SILIC-01	kg/hr	1.58836	0	0
H2	kg/hr	0	0	555.026
N2	kg/hr	0	0	0
HDPE	kg/hr	31867.6	0	0

Nota. Flujos másicos del proceso obtenidos con la asistencia del simulador

Se procede a realizar la comparación de los flujos másicos obtenidos del balance desarrollado de forma manual con los valores obtenidos del simulador y se calculó el porcentaje de error correspondiente, como se observa en la tabla 9 la diferencia entre los flujos teóricos y los realizados con la ayuda del simulador son mínimos.

Tabla 9

Flujos másicos obtenidos del balance de masa teórico y simulado

Componentes	FLUJOS MÁSICOS [kg/h]		
	Manual	Simulador	% Error
HDPE	31858.04	31867.6	0.03
ETILENO	31860	32413.4	1.74
HIDRÓGENO	540	555.026	2.78
CATALIZADOR	1.593	1.592	0.12

De igual manera se obtuvieron todas las corrientes tanto de salida como de entrada, realizando un balance global y un balance por cada componente, todos estos valores se detallan en la tabla 10. Cabe mencionar que los cálculos para la corriente K se efectuaron de forma manual en el apartado anterior y se obtuvo un flujo másico para aditivo de: 1880,80 kg/h.

Tabla 10

Flujos másicos del balance de masa obtenidos mediante el simulador

	Units	A	B	C	D	E	ETILENO	F
+ Mole Fractions								
- Mass Flows	kg/hr	32968.5	962649	14.3243	837715	124949	32413.4	93079.4
ETHYL-01	kg/hr	32413.4	956986	0	832606	92511.8	32413.4	92511.8
CHROM-01	kg/hr	0	0	0.00323714	0	0.00323714	0	0
SILIC-01	kg/hr	0	0	1.58836	0	1.58836	0	0
H2	kg/hr	555.026	5548.07	0	4993.27	554.807	0	554.807
N2	kg/hr	0	115.368	12.7328	115.291	12.8101	0	12.8101
HDPE	kg/hr	0	0	0	0	31867.6	0	0

	Units	G	H	H2	I	J-HDPE	PURGA	PRODUCT
+ Mole Fractions								
- Mass Flows	kg/hr	1027.34	92052.1	555.026	837715	31869.2	83.7715	962663
ETHYL-01	kg/hr	462.559	92049.2	0	832606	0	83.2606	925118
CHROM-01	kg/hr	0	0	0	0	0.00323714	0	0.00323714
SILIC-01	kg/hr	0	0	0	0	1.58836	0	1.58836
H2	kg/hr	552.033	2.77404	555.026	4993.27	0	0.499327	5548.07
N2	kg/hr	12.746	0.0640503	0	115.291	0	0.0115291	128.101
HDPE	kg/hr	0	0	0	0	31867.6	0	31867.6

Nota. Flujos másicos de todas las corrientes obtenidos con la asistencia del simulador de procesos químicos.

Como se detalla en la tabla 11 los flujos másicos obtenidos de forma manual o teórica presentan valores muy cercanos a los obtenidos con la asistencia del simulador en la sección del reactor, presentando un porcentaje de error menor al 2%. Una vez que se verificó dichos valores se procede a realizar el cálculo del rendimiento.

Tabla 11

Flujos másicos globales obtenidos del balance de masa teórico y simulado para los límites del reactor

FLUJOS MÁSICOS [kg/h]			
Corrientes	Preliminar (Teórico)	Simulador	% Error
A	32400	32968.5	1.75
B	966074.28	962649	0.32
C	14.341	14.3243	0.12
D	840307.93	837715	0.31
E	125313.91	124949	0.29
F	93432.27	93079.4	0.38

Nota. Comparación de datos obtenidos de los balances másicos desarrollados de manera manual y mediante la asistencia del simulador.

Búsqueda de variables faltantes para completar el proceso

En base a las referencias bibliográficas antes mencionadas los factores como: catalizador, presión y temperatura influyen en la conversión del proceso de polimerización del HDPE. El autor (Cann et al. 2011) en su patente US0060111 menciona que: mediante el uso de catalizadores a base de cromo con activadores del alquil aluminio se pueden obtener mejoras en el proceso de polimerización ya que permiten el control del peso molecular, la distribución del peso molecular y la ramificación de la cadena lateral del polímero, simultáneamente posee productividades deseables. Como se detalla en la tabla 12.

Tabla 12

Datos reportados para cada tipo de iniciador en el proceso de polimerización del HDPE

Iniciador	Densidad (g/cc)	Tiempo (min)
Aluminosilicato	0,9463	58
Alquilaluminio	0,9534	48

Nota. Características que presentan los diferentes iniciadores de proceso en la producción del HDPE.

Determinación y presentación de rendimientos.

Para realizar el cálculo del rendimiento teórico se tomó como referencia lo citado por el autor (Farid et al., 2012) que manifiesta la siguiente relación:



En primer lugar tomamos como referencia los flujos obtenidos de manera manual para el desarrollo de los cálculos y se obtiene:

FLUJOS MÁSICOS [kg/h]	
Manual	
ETILENO	31860
HDPE	31858.04

$$\% \text{ rendimiento teórico manual} = \frac{HDPE}{Etileno}$$

$$\% \text{ rendimiento teórico manual} = \frac{31858.04}{31860}$$

$$\% \text{ rendimiento teórico manual} = 99,99 \%$$

Con el propósito de verificación se tomaron los valores de flujo obtenido con la asistencia del simulador para comprobar si el rendimiento obtenido de forma manual corresponde al mismo. Y se concluye que los valores obtenidos de las dos formas presentan rendimientos muy similares.

FLUJOS MÁSICOS [kg/h]	
Simulador	
ETILENO	32413.4
HDPE	31867.6

$$\% \text{ rendimiento por simulación} = \frac{31867.6}{32413.4}$$

$$\% \text{ rendimiento por simulación} = 98,32 \%$$

Reporte de los rendimientos obtenidos mediante procesos industriales.

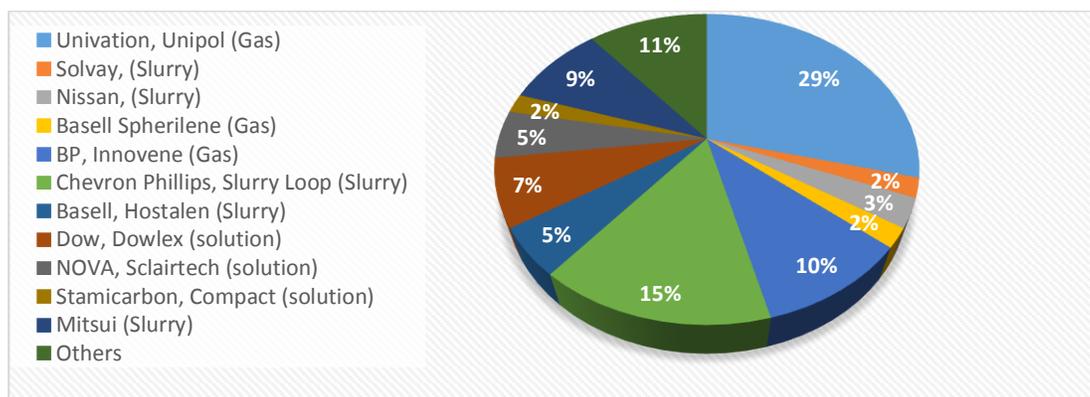
La tecnología UNIPOL presenta una gran versatilidad y simplicidad mecánica en la industria lo que genera una serie de beneficios para las plantas productoras de polietileno de alta densidad como bajos costos de operación. (Univation Technologies)

En base a la información recolectada tanto en artículos científicos y patentes comerciales, el autor (Cann et al., 2013) en su patente: US 8,420,754 B2 reporta un rendimiento de proceso del 91% para la producción de polietileno de alta densidad. Por otra parte el autor (Barcia, 2017) en su trabajo reporta un rendimiento del 97% para la producción del HDPE.

Los procesos en fase gaseosa son muy populares en países asiáticos y la China, debido a que producen resinas de calidad comercial, además ha experimentado una tasa de crecimiento promedio de 6.1% en los últimos diez años. Como se puede observar en la Figura 35 Univation es el mayor licenciante con su proceso UNIPOL con un valor del 29%.

Figura 35.

Distintas tecnologías utilizadas para la producción de HDPE



Nota. Diferentes licenciantes y procesos para la producción de polietileno a nivel industrial.

Adaptado de (Syed & Vernon, 2002)

Ejecución de un análisis de retro síntesis online con propósito de comparación

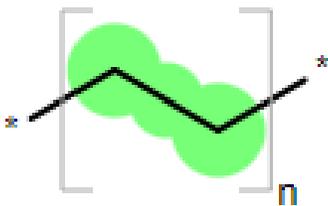
El análisis de retrosíntesis para el polietileno es una ruta sintética que contiene una serie de pasos y mecanismos de reacción, mediante los cuales se pueden obtener valores de rendimiento distintos para las diferentes síntesis de reacción. El análisis de retrosíntesis se efectuó en base a la asertividad que tienen las diferentes plataformas virtuales, para el desarrollo de este apartado se utilizó la herramienta tecnológica e *IBM RXN for Chemistry* y *SciFinder*.

Reporte del producto final

Se emplea la herramienta *IBM RXN for Chemistry* para la obtención del producto final, en donde se ingresa la estructura molecular del polietileno, teniendo en cuenta sus unidades repetitivas. Como se observa en la Figura 36.

Figura 36

Reporte del producto final



Nota. Molécula obtenida con la asistencia de la herramienta tecnológica *IBM RXN for Chemistry*

Búsqueda de una plataforma con el fin de realizar una retro síntesis del producto final

Las herramientas tecnológicas que se utilizaron para el desarrollo de la retrosíntesis fueron *SciFinder* como página principal e *IBM RXN for Chemistry* como herramienta de apoyo, estas plataformas presentan niveles altos de confiabilidad y presenta una base de datos que se

actualiza constantemente, además de encontrarse indexada con las diferentes patentes y artículos científicos que son utilizados tanto en la industria como para fines académicos. Para el caso de la plataforma *SciFinder* se puede extraer información acerca de las casas comerciales en donde se pueden conseguir los diferentes reactivos que se presentan en la síntesis.

Interpretación de las reacciones químicas y los mecanismos de reacción mediante la ingeniería inversa

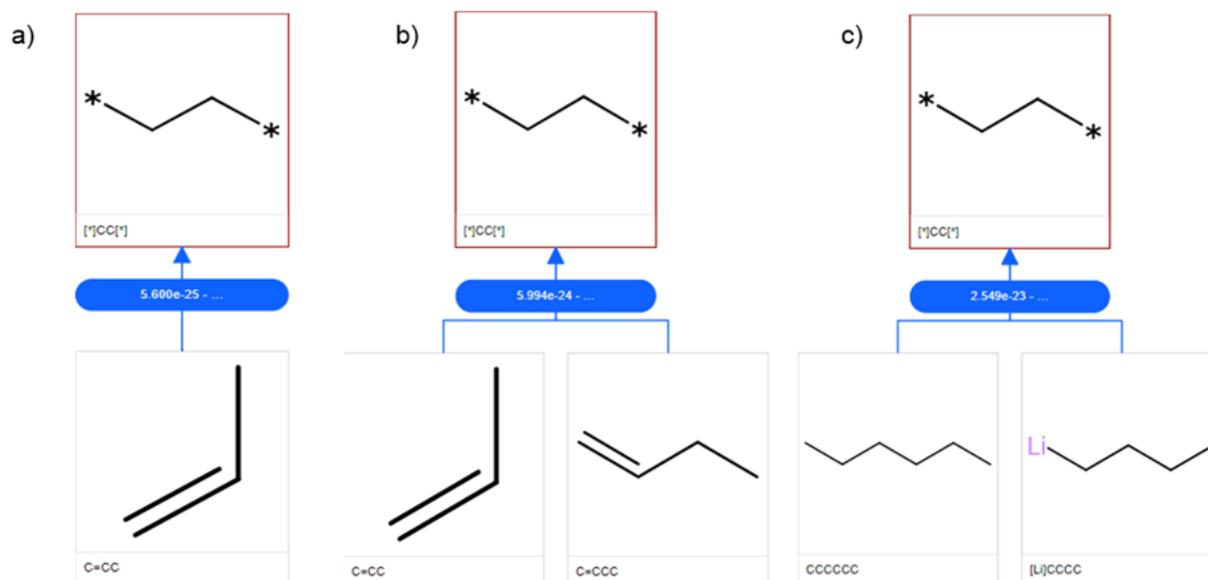
Con la ayuda de la plataforma virtual *IBM RXN for Chemistry* se encontraron diversas alternativas de reacción para la obtención del polietileno, como se puede observar en la Figura 37, a) una ruta para la obtención del polietileno es a través de la molécula propileno, en donde ocurre una ruptura heterolítica del enlace simple entre carbono-carbono bajo condiciones de temperatura de 100-200°C por intermedio de luz ultravioleta para conducir la reacción, de esta manera se logra obtener al etileno para su posterior polimerización.

De la misma forma en la figura b) se produce una ruptura del tipo heterolítica para el propileno y butileno bajo condiciones de temperatura de 150°C utilizando trifluoruro de boro BF_3 , que se utiliza como catalizador reacciones de polimerización.

Por otra parte en la figura c) ocurre un craqueo térmico de la molécula hexano la cual es sometida a altas temperaturas las cuales oscilan entre 850-900°C originando al etileno, el butil-litio es usado como agente iniciador en el proceso de polimerización del etileno (McMurry, 2008).

Figura 37

Rutas de obtención de la molécula polietileno ejecutada en el software IBM RXN



Nota. Resultados de la exploración de las vías de retrosíntesis mediante IBM RXN

Capítulo V

Conclusiones y Recomendaciones

Conclusiones

- De la revisión bibliográfica realizada se expuso las tres principales tecnologías de proceso en la producción de HDPE las cuales fueron: en suspensión (Slurry), en solución (Dowlex) y en fase gas (UNIPOL) siendo la última de estas la tecnología más adecuada para cubrir la demanda actual que tiene el país la cual corresponde a 270 000 ton/año.
- Se logró exponer los cálculos de las proporciones estequiométricas, balances de masa, rendimientos reales y teóricos del polímero comercial polietileno (HDPE) en base a la tecnología de proceso seleccionada "UNIPOL".
- Para el desarrollo de la reacción de polimerización se emplea catalizadores de óxido de cromo, conocidos como catalizadores "Phillips" ya que son los más utilizados en procesos de polimerización en fase líquida y gaseosa, además que representan aproximadamente el 70% en la producción mundial de HDPE.
- El rendimiento alcanzado de manera manual corresponde a un valor del 99,99% y con la asistencia de un simulador de procesos químicos el rendimiento fue del 98,32%. Se puede observar que los rendimientos obtenidos a través de los dos métodos presentan una gran similitud. Por otra parte en base a la revisión bibliográfica, el autor Cann et al., (2013) reporta un rendimiento real del proceso correspondiente al 91% en su patente (US 8,420,754 B2) y Barcia (2017) reporta un rendimiento de proceso del 97% para la producción del HDPE.

- Mediante la herramienta tecnológica *IBM RXN for Chemistry* se hallaron tres diferentes mecanismos de reacción para la obtención del polietileno, siendo estas: 1) a través de la molécula propileno. 2) La reacción entre el propileno y el butileno, 3) y la combinación de las moléculas hexano y butillitio. Dichas reacciones son alternativas ya que el método convencional en la obtención de polietileno es directamente a partir de su monómero (etileno).

Recomendaciones:

- Implementar al presente estudio bibliográfico el desarrollo de un análisis de costos en donde se detallen aspectos como costos de los equipos, mano de obra, materia prima, costos de mantenimiento y reparación entre otras, para la tecnología UNIPOL.
- Aportar con un estudio complementario en relación a aspectos ambientales para la producción del polietileno y describir técnicas más amigables con el medio ambiente.
- Profundizar en el manejo de las herramientas tecnológicas *SciFinder* e *IBM RXN for Chemistry* ya que nos permite obtener diferentes rutas retro sintéticas de diversas moléculas químicas.
- Ejecutar un estudio relacionado al uso de catalizadores a base de cromo con activadores de alquil-aluminio con el propósito de verificar si se obtienen mejoras en el proceso de obtención del polietileno de alta densidad.

Bibliografía

- Ahmadi, E., Mohamadnia, Z., Rahimi, S., Hasan, M., Heydari, M. H., & Razmjoo, M. (2016). *Catalizadores Phillips sintetizados sobre varios soportes de sílice: Caracterización y su evaluación catalítica en la polimerización de etileno.*
- Arriaga, E. (2007). *Simulación del proceso de producción de polietileno de alta densidad (pead) mediante el proceso Slurry.*
- Barboza, D., & Rimapa, D. (2017). *Proyecto de Pre-Factibilidad de Producción Polietileno a partir de Etileno.* 82. <https://ieeauthorcenter.ieee.org/wp-content/uploads/IEEE-Reference-Guide.pdf>
- Barcia, P. (2017). *Evaluación de opciones estratégicas para suplir la falta de materia prima. Estudio de caso en la producción de polietileno.*
- Bermúdez, A. (2005). *Evaluación de tecnologías aplicables en la construcción de la planta de olefinas y de polietilenos en Cartagena.* March, 25–27.
- Cann, K. J., & Hill, R. (2011). *Production of polyethylene (Patente US 2011/00601 11 A1).* 1(19).
- Cengel, Y., & Boles, M. (2005). *Fundamentos de la termodinámica* (McGrawHill).
- Chalmers, J., Meiers R., (2008) *Molecular characterization and analysis of polymers.* Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Chee, M. (2006). Production of polyethylene using gas fluidized bed reactor. *Academia.Edu*, 12, 1–20. <https://www.academia.edu/download/43174569/Fluidized-Bed-Reactor.pdf>
- Choi, K. Y., & Harmon Ray, W. (1985). The dynamic behavior of fluidized bed reactors for solid catalysed gas phase olefin polymerization. *Chemical Engineering Science*, 40(12), 2261–

2279. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(85\)85128-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(85)85128-9)

Choi, K. Y., & Tang, S. (2004). Polymerization rate modeling of ethylene polymerization with supported chromium oxide catalysts. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(5), 2923–2927. <https://doi.org/10.1002/app.13490>

Choi, K. Y., Tang, S., & Yoon, W. J. (2004). Modeling of ethylene polymerization kinetics over supported chromium oxide catalysts. *Macromolecular Theory and Simulations*, 13(2), 169–177. <https://doi.org/10.1002/mats.200300017>

Daftaribesheli, M. (2009). Comparison of catalytic ethylene polymerization in slurry and gas phase. Thesis. University of Twente, The Netherlands.

Ebewele, R. O. (2000). Polymer science and technology. In *Polymer Science and Technology*. [https://doi.org/10.1016/0261-3069\(95\)90127-2](https://doi.org/10.1016/0261-3069(95)90127-2)

Farid, Y. H., Farag, H. A., Ossman, M. E., & Mansour, M. S. (2012). Development of Mathematical Model for a Polyethylene Fluidized Bed Reactor. *IRACST - Engineering Science and Technology: An International Journal*, 2(5), 935–944.

Fogler, H. S. (2006). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*.

Havas, Claudine Lalanne, & Martigues Lavera. (1994). *Gas phase polymerisation process (Patente 5,306,792)*. 19.

Izquierdo, J. (2015). *Introducción a la Ingeniería Química. Problemas resueltos de balance de masa y energía*. Editorial Reverté.

Juro, F., & Toledo, R. (2017). Estandarización de los parámetros de operación de una planta de producción de empaques flexibles laminados de polietileno por extrusión. *Universidad Nacional de San Martín*, 1, 1–125.

- Kissin, Y. V., & Brandolini, A. J. (2008). Chemistry of olefin polymerization reactions with chromium-based catalysts. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 46(16), 5330–5347. <https://doi.org/10.1002/pola.22899>
- Koltzenburg, S., Maskos, M., & Nuyken, O. (2017). *Polymer Chemistry*.
- Lewis, S. M. (2000). *Chemistry of Petrochemical Process*.
- López, F., Mendizábal, E., & Ortega, P. (2015). Introducción a la ciencia de los polímeros. In *Manuales Básicos (MANUBAS)* (Issue November).
- Malpass, D. (2013). *Introduction to Industrial Polyethylene (Properties, Catalyst, Process)*.
- McAuley, B., Talbot, J., & Harris, T. (1994). A comparison of two-phase and well-mixed models for fluidized-bed polyethylene reactors. 49(13), 2035–2045.
- McMurry, J. (2012). *Química orgánica* (8a. ed.--). México D.F.: Cengage Learning Editores.
- McKenna, T. F., & Soares, J. B. P. (2001). Single particle modelling for olefin polymerization on supported catalysts: A review and proposals for future developments. *Chemical Engineering Science*, 56(13), 3931–3949. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00069-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00069-0)
- Mihan, S. (2007). *Polietileno y composición catalítica para su preparación. Patente (2 308 717)*. 1–10.
- Mun, T. C. (2006). Production of polyethylene using gas fluidized bed reactor. *Academia.Edu*, 12, 1–20. <https://www.academia.edu/download/43174569/Fluidized-Bed-Reactor.pdf>
- Murphy R. (2007). *Introducción a los procesos químicos, principios, análisis y síntesis* Editorial McGraw-Hill Interamérica.
- Myers, D. L., & Lunsford, J. H. (1986). Silica-supported chromium catalysts for ethylene polymerization: The active oxidation states of chromium. *Journal of Catalysis*, 99(1), 140–

148. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90207-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90207-1)

Peacock, A. J. (1989). Handbook of Polyethylene. In *Engineering Costs and Production Economics* (Vol. 15, Issue C). [https://doi.org/10.1016/0167-188X\(89\)90104-3](https://doi.org/10.1016/0167-188X(89)90104-3)

Pedrosa, N., Vega, L. F., Coutinho, J. A. P., & Marrucho, I. M. (2006). Phase Equilibria Calculations of Polyethylene Solutions from SAFT-Type Equations of State. *Macromolecules*, 39(12), 4240–4246. <https://doi.org/10.1021/ma060584a>

Rodríguez, F., & Ober, C. K. (2015). *Principles of polymer systems*.

Sharma, N., & Liu, Y. A. (2019). An Effective Methodology for Kinetic Parameter Estimation for Modeling Commercial Polyolefin Processes from Plant Data Using Efficient Simulation Software Tools [Research-article]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(31), 14209–14226. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02277>

Spalding, M. A., & Chatterjee, A. M. (2016). Handbook of Industrial Polyethylene Technology. In *Handbook of Industrial Polyethylene Technology*. <https://doi.org/10.1002/9781119159797>

Syed, F., & Vernon, W. (2002). *Status of Low Pressure PE Process Licensing*. 7(6), 18–27. [http://cmrhoutex.com/media/download_gallery/Status of Low Pressure Polyethylene - LDPE Process Technology Licensing CMR Inc Analysis.pdf](http://cmrhoutex.com/media/download_gallery/Status%20of%20Low%20Pressure%20Polyethylene%20-%20LDPE%20Process%20Technology%20Licensing%20CMR%20Inc%20Analysis.pdf)

Trolez, Y., & Vantomme, A. M. J. (2017). *Procedimiento de producción de una composición de polietileno de alta densidad que tiene una elevada resistencia a fisuras por tensión ambiental a partir de plástico reciclado y artículos fabricados a partir de dicha composición. (Patente 2 632 482)*. 1–19.

Vantomme, Aurelien; Bernand, P., Michale, J., & Willocq, Christopher Sigawald, A. (2020). *Polietileno catalizado con metaloceno. Patente (2 764 275)*.

Wang D., Jian, W., Feng, G., Yuxin, G., Wei, D., & Guoxing, Y. (2016). *Progress in technology*

and catalysts for gas phase polyethylene processes.

Weckhuysen, B. M., & Schoonheydt, R. A. (1999). Olefin polymerization over supported chromium oxide catalysts. *Catalysis Today*, 51(2), 223–232. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00047-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00047-4)

Xie, T., McAuley, K. B., Hsu, J. C. C., & Bacon, D. W. (1994). Gas Phase Ethylene Polymerization: Production Processes, Polymer Properties, and Reactor Modeling. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 33(3), 449–479. <https://doi.org/10.1021/ie00027a001>

Yates, J. G., & Lettieri, P. (2016). Fluidized-Bed Reactors: Processes and Operating Conditions. In *The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan* (Vol. 26, Issue 10). http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-39593-7%0Ahttp://joi.jlc.jst.go.jp/JST.Journalarchive/nikkashi1898/64.10_1725?from=CrossRef

Yuri, K., Anita, B., & Garlick, J. (2008). Kinetics of Ethylene Polymerization Reactions with Chromium Oxide Catalysts. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 46(April), 7207–7224. <https://doi.org/10.1002/pola>

Anexos