

POLYOLEFINS PRODUCTION IN BOLIVIA; PART I: INVESTIGATION OF MARKETS, TECHNOLOGIES AND CATALYTIC PROCESSES (A REVIEW)

Laura Salguero^{1,2}, Ingrid Cáceres^{2,3}, Soledad Chino², Nataly Huarcacho^{2,3}, Luis Mollericon^{2,3}, Jorge Velasco^{1,2}, Miguel Velasquez^{2,3}, Saúl Cabrera^{*1,2}

¹Department of Chemistry, Laboratorio de Ciencia de Materiales, Catálisis y Petroquímica, Instituto de Investigaciones Químicas IIQ, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, Campus Universitario, P.O.Box 303, Calle Andrés Bello s/n, Cota-Cota, Phone 59122795878, La Paz, Bolivia, saulcabreram@hotmail.com

²Department of Chemistry, Instituto del Gas Natural IGN, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, Campus Universitario, Calle Andrés Bello s/n, Cota-Cota, La Paz, Bolivia

³Department of Chemical Engineering, Instituto de Investigación y Desarrollo de Procesos Químicos IIDEPROQ, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, Campus Universitario, Calle Andrés Bello s/n, Cota Cota, La Paz, Bolivia

*Corresponding author: saulcabreram@hotmail.com

The polyethylene market status was evaluated globally, and especially in South America, identifying the role of Bolivia, in its way from importer to exporter, on the basis of the polymers plant projected for 2018. The source and the characteristics of the prime matter were identified, as well as the technology and the type of products. Also, the diverse technologies of polymerization for the products: HDPE, LLDPE, LDPE, etc., are discussed in this review. Simulation of the ethylene polymerization in a fluidized bed reactor is here discussed. *Spanish title: Producción de poliolefinas en Bolivia; una investigación de mercados, tecnologías y procesos catalíticos involucrados (revisión).*

Se evaluó el estado del mercado de polietileno a nivel mundial, y en especial en Sud América, identificando el rol de Bolivia, actualmente importador de polietileno, hacia exportador, en base a la planta de polímeros proyectada para el 2018. Se identificó la fuente y características de la materia prima, su tecnología, y tipos de productos. Así mismo, se comparó los diferentes procesos tecnológicos de polimerización en relación a sus condiciones de operación, y propiedades del polímero obtenido (PEAD, PELBD, PEBD, etc) desarrollándose una simulación del proceso de polimerización de etileno en un reactor de lecho fluidizado.

INTRODUCCIÓN

Bolivia, un país en desarrollo industrial, cuenta con recursos hidrocarburíferos considerables y actualmente encara proyectos petroquímicos de gran magnitud entre los cuales se encuentra la instalación de una planta de polietileno (PE) y polipropileno (PP). La ingeniería conceptual, concluida, demuestra que el complejo petroquímico a implementarse para la producción de polietilenos es de 750.000 Toneladas métricas por año, este complejo utilizará materia prima proveniente de la Planta de Separación Gran Chaco (Carlos Villegas Quiroga).

El interés industrial de plásticos, principalmente de polietileno, es debido a sus propiedades de dureza, resistencia química, flexibilidad, y aislante eléctrico, que permiten su alta aplicabilidad.

La obtención de plásticos poliméricos, a partir de gas natural, como es el caso en Bolivia, requiere de diferentes procesos: Primero, separar el etano y propano de la corriente de gas natural, esto en Bolivia se desarrolla en la planta de separación de Líquidos de Gran Chaco, en base a un proceso tecnológico criogénico. Segundo, la producción de etileno o propileno, donde la operación fundamental es la deshidrogenación. Y por último, la producción por polimerización del polímero, dependiente principalmente de la materia prima y del mercado que se pretende cubrir. En el caso boliviano, se plantea la producción de polipropileno y polietileno, en este último caso tres tipos: el de baja densidad, lineal de baja densidad y de alta densidad.

El Instituto del Gas Natural dependiente de la Universidad Mayor de San Andrés, ha impulsado proyectos de investigación en el área de la polimerización de polietileno, evaluando mercados y materias primas involucradas, identificando los procesos y tecnologías comerciales en base a materia prima nacional, modelando y simulando un

reactor de lecho fluidizado a nivel industrial para identificar la influencia de las condiciones de operación y del catalizador en las propiedades del producto.

MERCADOS DEL POLIETILENO

Mercado mundial

La selección del proceso y la tecnología de producción de polietileno son dependientes de su uso final, es decir, de un mercado. En el 2013 la demanda mundial de polímeros fue de aproximadamente 216 millones de toneladas métricas [1]. La Figura 1 muestra el porcentaje de consumo de los principales polímeros empleados a nivel mundial. El polietileno es el tipo de termoplástico de mayor consumo con una demanda de 76 Millones de toneladas métricas, lo cual lo constituye en el derivado del etileno de mayor demanda. El 59% de etileno producido a nivel mundial se lo destina a la producción de polietileno [2], siendo el Polietileno de Alta Densidad (PEAD) uno de los de mayor consumo con un porcentaje del 46% del total de polietilenos producido (Figura 2) [1].

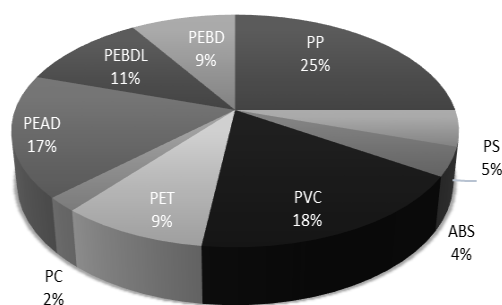


Figura 1. Demanda de Polímeros al 2013 [1]

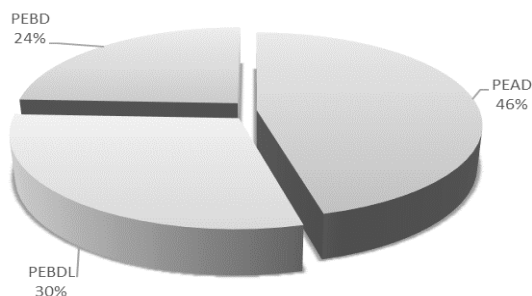


Figura 2. Demanda por tipo de polietileno [1]

La Figura 3, muestra que si bien la demanda de polietileno a nivel mundial continúa creciendo, el PEAD (polietileno de alta densidad) continuará manteniendo una diferencia importante con respecto a los demás tipos de polietileno, fundamentalmente porque está sustituyendo al polipropileno, por sus ventas en el moldeo por inyección, su termo - formado, y su menor costo, dado su origen en recursos no convencionales, cuya composición de hidrocarburos más livianos, da mayor oportunidad a la producción de polietilenos. [3].

Mercado latinoamericano

El desarrollo en América Latina genera una demanda de productos petroquímicos, pronto se convertirá en un componente importante del rompecabezas de la petroquímica mundial [4].

La capacidad de producción de polietileno en la región es de 5 MMTA [5], la Figura 4 muestra la ubicación de los principales polos petroquímicos de la región, donde el mayor productor de polietileno es Brasil, con cerca del 59% de la producción total. Países como Argentina, México y Colombia importan la producción de polietileno de este país, pero a su vez este país importa un promedio de 617 MTA [6].

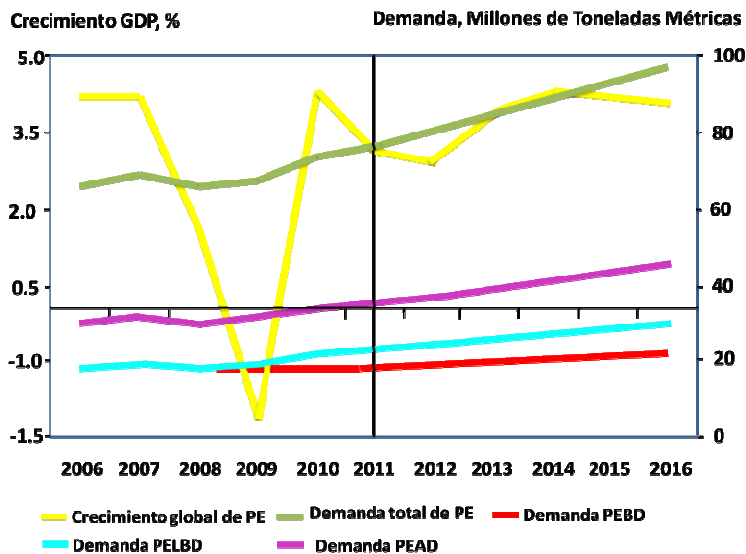


Figura 3. Crecimiento de la demanda mundial de polietileno [1]

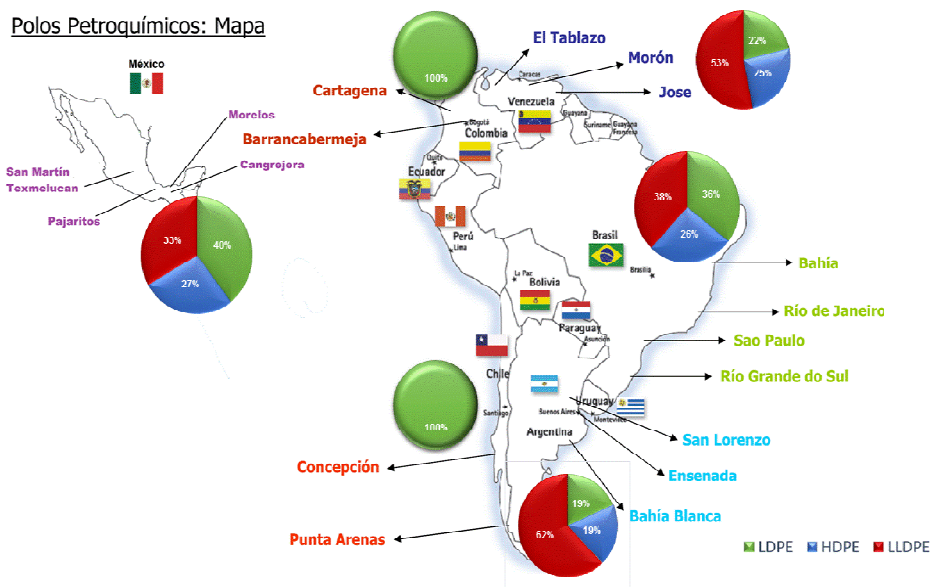


Figura 4. Capacidad de producción de Polietileno 2011

Argentina es el segundo mayor productor de la región con aproximadamente el 13% de polietilenos de la región. El polo petroquímico de Bahía Blanca es el que produce la mayor cantidad de polietilenos en este país. México es el tercer mayor productor de la región, con el 17%. Venezuela es el cuarto, concentrando una capacidad de producción de aproximadamente del 9%. Estos países producen tres tipos de polietileno; Polietileno de Baja Densidad (PEBD), Polietileno lineal de alta densidad (PELBD) y Polietileno de alta densidad (PEAD), productos en los que Bolivia entrara a competir.

Por último, pequeños productores de la región son Colombia y Chile, quienes producen solamente PEBD a una capacidad de 1% cada uno.

Por otro lado, se estima que la capacidad mundial de producción de etileno a nivel mundial incrementará en 89.935 MTON/año hasta el 2020, aproximadamente el 12% de este incremento corresponde a Latinoamérica. Donde, si bien la región generará un incremento en la producción de Etileno (petroquímico base del polietileno), su demanda está a punto de experimentar la cuarta mayor tasa de crecimiento. Durante los próximos cinco años, la demanda se habrá incrementado en 3.5%, y también lo hará su dependencia de las importaciones. Sin embargo, Latinoamérica es



una región rica en hidrocarburos, tal es el caso de Venezuela, Trinidad y Tobago, Perú, Brasil y Bolivia, lo cual puede ser relevante para la producción de materias primas petroquímicas, en particular de etileno (Tabla 1), que es la principal materia prima para la producción de polietileno.

Tabla 1. Proyectos de etileno – América Latina [7].

Compañía	País	Capacidad [Mton/año]	Inicio de operación	Estado actual
Dow Química	Argentina	400		En espera
YPFB	Bolivia	3.144*	2022	Pre-factibilidad
Braskem	Brasil	500		Estudio
COMPERJ	Brasil	960	2018	Planeado
Dow Chemical-Mitsui	Brasil	350	2015	Planeado
Solvay	Brasil	60	1°cuarto 2015	Planeado
Ecopetrol	Colombia	1000	2017	Pre-factibilidad
PDV-CUPET	Cuba	200		Estudio
Braskem IDESA	México	1050	1°cuarto 2015	Estudio de ingeniería
Pemex	México	900	2014-2015	Estudio
Pemex	México	900	2014-2015	Estudio
PetroPeru-Braskem	Perú	1200	2018	Estudio de prefactibilidad**
SABIC and SINOPEC	Trinidad y Tobago			Estudio
Polimérica	Venezuela	1300	2015	Estudio

*Dato obtenido de la producción de la planta Gran Chaco.
 **BN Americas

Para encarar proyectos de esta magnitud, la escala de producción juega un papel importante que podría permitir una ventaja competitiva, de hecho, las plantas actualmente instaladas tuvieron que incrementar cuatro veces su tamaño desde 1990 para satisfacer la creciente escala mundial. En este marco, el proyecto propuesto en Bolivia, en base a su materia prima, es uno de los más grandes.

Mercado boliviano

En Bolivia, la demanda de polietileno es de un mercado abierto y se encuentra reflejado en las importaciones, no obstante esta demanda es muy pequeña, comparativamente a la región (Tabla adjunta).

Producto	2011		2012		Relativa %	
	TN	Miles \$us	TN	Miles \$us	TN	Miles \$us
Polietileno de densidad superior o igual a 0,94	19.940	30.160	25.047	38.339	25,6	27,1
Polietileno de densidad inferior a 0,94	14.761	22.814	13.376	20.981	-9,4	-8

MATERIA PRIMA

Bolivia produce un promedio de 59.33 MMMCD de gas natural y 63.09 MBBLD de hidrocarburos líquido (Hidrocarburos líquidos incluye: Petróleo, condensado y gasolina natural [8]). Para obtener combustibles de uso final, cuenta con unidades de procesamiento de hidrocarburos, así para hidrocarburos líquidos, se cuenta con cinco refinerías, tres de las cuales se encuentran actualmente en operación: Gualberto Villarroel, Guillermo Elder Bell y Refinería Oro Negro. Estas producen aproximadamente un promedio de 18.7 MBBLD de Gasolina especial, 15 MBBLD de Diesel Oil, 3.8 MBBLD de Jet Fuel, 322 BBLD de kerosene, 65 BBLD de gasolina Premium. [8].

Para el procesamiento de gas natural se cuenta con plantas específicas, las cuales acondicionan el gas natural, extrayéndose gases contaminantes como el dióxido de carbono, agua y condensado. Del volumen total producido y

procesado aproximadamente el 97% es entregado a ducto para su comercialización en el mercado interno (Mercado interno comprende los sectores: Eléctrico, Residencial, Comercial, Industrial, Transporte Vehicular) y para la exportación al mercado Argentino (ENARSA) y Brasileiro (GSA).

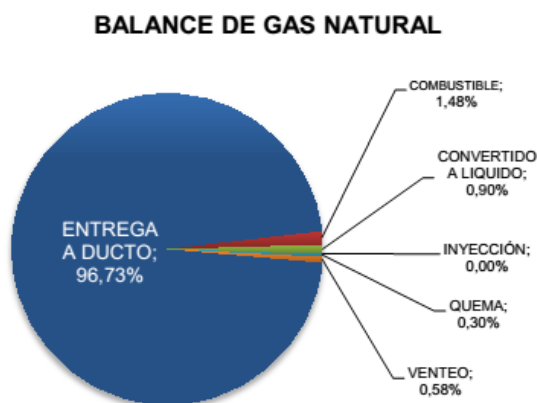


Figura 5. Producción de gas natural 2013 [8]

El uso como combustible en las instalaciones de los campos de producción alcanzó aproximadamente un 1.48% y no se registraron inyecciones en los pozos. Los componentes licuables (GLP y gasolina natural) presentes en el gas natural que se separan en las plantas, representaron el 0,90% de la producción total. El 0,30% de la producción fue destinada a la quema y el 0,58% al venteo. Estas operaciones son consecuencia, principalmente, de pruebas de producción, intervención, terminación de pozos, y por razones de seguridad, en el funcionamiento de las instalaciones de los campos de producción. [8].

El contrato de compra-venta de gas natural entre YPFB y ENARSA, fue suscrito en 2006 con una duración de 20 años. Desde los inicios del contrato se estableció un poder calorífico base seca que no sea menor a 1,000 BTUPC y alcanzaría un volumen de exportación de 27.7MMMCD [9].

La planta de separación de líquidos de Gran Chaco “Carlos Villegas” tiene por objetivo recuperar el exceso de energía del gas natural proveniente de los campos sur del país, principalmente de los mega-campos, Sábalo, San Alberto, Itaú y Margarita [10], que es exportado a Argentina. Se estima que la planta de Gran Chaco tendrá un costo de aproximadamente 592 MM\$, asimismo se estima que generará ingresos de hasta 1.000 MM\$ por año [11], se encuentra con un avance del 100%, y comenzará operaciones a fines del 2015.

La Tabla 2 muestra la evolución del volumen de exportación, el cual coincide con la alimentación a la planta de separación de líquidos de Gran Chaco que procesará un máximo de 32.2 MMMCD. El gas residual (Gas residual es el gas resultante del procesamiento y contiene una mayor cantidad de metano) resultante del procesamiento será exportado a través del Gasoducto de Integración Juana Azurduy, el cual era anteriormente exportado a través de un gasoducto exclusivo en Madrejones – Campo Durán.

Adicionalmente a la Gasolina Natural, GLP, e isopentano, se obtendrá etano, el cual es la materia prima principal para la obtención de etileno y posteriormente polietileno, por este motivo la planta de Gran Chaco se convierte en un proyecto fundamental para la planta petroquímica de Polietileno.

El segundo contrato de compra-venta de gas natural suscrito en 1996 por YPFB – Petrobras (GSA), tiene una duración de 20 años y establece un poder calorífico base saturada que no sea menor a 1,034 BTUPC [8]. Sin embargo, en el 2007 se firmó el “Acta de Brasilia”, donde se acordó el pago de los licuables contenidos en la corriente de gas natural que están por encima de 1,000 BTUPC, para concretizar esto se debe tener mecanismos mejorados de evaluación de la composición calorífica del gas exportado, o cambiar las condiciones de venta para disminuir el poder calorífico, manteniendo los volúmenes de exportación. Bajo estos antecedentes, es de importancia para la petroquímica nacional, considerar la recuperación del etano y/o licuables adicionales existente en la corriente de exportación enviada al Brasil. Dado que este volumen puede ser empleado, no solamente para la planta de polietileno, sino también para la planta de propileno y de este modo producir cantidades adicionales de petroquímicos, y resinas termoplásticas (una resina termoplástica es una sustancia sólida compuesta por polímeros, se derrite al estar expuesta al calor y puede ser moldeada al gusto) productos de alto valor agregado.



Tabla 2. Provisión de Materia Prima [12]

AÑO	VENTA A	GAS	GAS	COMBUSTIBL	ETANO	GLP	GASOLINA	ISO
	ARGENTINA	PROCESADO	REFINADO	E MAS PERDIDA				
	MMmcd	MMmcd	MMmcd	MMmcd	TMD	TMD	BPD	BPD
2014	19,00	22,08	3,08	0,64	2.156	1.542	1.137	716
2015	20,70	24,06	3,36	0,49	2.349	1.679	1.239	780
2016	23,40	27,20	3,80	0,78	2.656	1.898	1.401	882
2017	23,90	27,78	3,88	0,80	2.712	1.939	1.431	901
2018	24,60	28,59	3,99	0,82	2.792	1.996	1.473	927
2019	26,10	29,17	4,07	0,84	2.849	2.036	1.502	946
2020	25,70	29,87	4,17	0,86	2.917	2.085	1.538	969
2021	27,70	32,19	4,49	0,93	3.144	2.247	1.658	1.044
2022	27,70	32,19	4,49	0,93	3.144	2.247	1.658	1.044
2023	27,70	32,19	4,49	0,93	3.144	2.247	1.658	1.044
2024	27,70	32,19	4,49	0,93	3.144	2.247	1.658	1.044
2025	27,70	32,19	4,49	0,93	3.144	2.247	1.658	1.044
2026	27,70	32,19	4,49	0,93	3.144	2.247	1.658	1.044

Actualmente en Bolivia se cuenta con 24 plantas de procesamiento de gas natural, de las cuales ninguna cuenta con una unidad exclusiva para la separación y recuperación de etano, la Tabla 3 muestra las mismas, el volumen de procesamiento y el contenido de etano en el gas residual de dichas plantas.

Tabla 3. Plantas de procesamiento y contenido de etano

N°	OPERADOR	PLANTA	DPTO	TIPO DE PLANTA	GAS RESIDUAL	
					VOLUMEN RESIDUAL MPC	CONTENIDO DE ETANO %
1	YPFB ANDINA S.A	RIO RANDE	SC	EXTRACCION LICUABLES	4.457.273,00	5,50
2	YPFB ANDINA S.A	VIBORA	SC	DESGASOLINADO		
3	YPFB ANDINA S.A	SIRARI	SC	DESGASOLINADO	759.230,00	5,10
4	YPFB ANDINA S.A	YAPACANI	SC	DESGASOLINADO	4.190.978,00	2,40
5	YPFB CHACO S.A	CARRASCO	CB	EXTRACCION LICUABLES	1.867.672,00	6,20
6	YPFB CHACO S.A	KANATA	CB	EXTRACCION LICUABLES		
7	YPFB CHACO S.A	AREA CARRASCO	CH	EXTRACCION LICUABLES	1.867.672,00	6,20
8	YPFB CHACO S.A	PERCHELES	SC	DESGASOLINADO	2.270.093,00	3,30
9	YPFB CHACO S.A	SAN ROQUE	TJ	DESGASOLINADO	202.076,00	6,90
10	YPFB CHACO S.A	VUETA GRANDE	CH	EXTRACCION LICUABLES	1.351.746,00	8,20
11	YPFB CHACO S.A	SANTA ROSA	SC	DESGASOLINADO	2.330.865,00	1,20
12	VINTAGE PETROLEUM LTDA.	PORVENIR	CH	DESGASOLINADO	233.324,00	6,70
13	VINTAGE PETROLEUM LTDA.	NARANJILLOS	SC	DESGASOLINADO	359.036,00	4,20
14	PETROBRAS BOLIVIA S.A.	SAN ALBERTO	TJ	DESGASOLINADO	10.068.842,00	5,70
15	PETROBRAS BOLIVIA S.A.	SABALO	TJ	DESGASOLINADO	20.408.955,00	6,50
16	REPSO YPB BOLIVIA S.A.	PALOMA	CB	EXTRACCION LICUABLES	337.003,00	10,70
17	REPSO YPB BOLIVIA S.A.	MARGARITA	TJ	DESGASOLINADO	14.263.507,00	6,10
18	REPSO YPB BOLIVIA S.A.	MONTEAGUDO	CH	DESGASOLINADO	9.786,00	10,10

Tabla 3. Plantas de procesamiento y contenido de etano (Cont.)

19	PETROBRAS ARGENTINA S.A.	COLPA	SC	EXTRACCION LICUABLES	468.343,00	7,40
20	BG BOLIVIA CORPORATION	LA VERTIENTE	TJ	DESGASOLINADO	677.505,00	6,10
21	GTL INTERNATIONA S.A.	EL PALMAR	SC	DESGASOLINADO		
22	PLUSPETROL CORPORATION SRL	TACOBO	SC	DESGASOLINADO	360.088,00	1,50
23	PLUSPETROL CORPORATION SRL	TAJIBO	SC	DESGASOLINADO	238.281,00	4,30
24	PETROBRAS BOLIVIA S.A	ITAÚ	TJ	DESGASOLINADO	3.659,00	5,80

Considerando un factor de recuperación de etano del 95%, del total de las 24 plantas, se recuperaría un volumen adicional de aproximadamente 40 MMTA de etano. Así mismo, en estas plantas, desde el 2014 se comenzó a registrar volúmenes excedentes de condensado, si la planta de polietileno tendría la flexibilidad operacional adecuada para el tratamiento de sus materias primas, este excedente de condensados podría ser tratado con procesos de craqueo térmico, el que permitirá producir mayores volumen de etileno (conversión del 25 al 30%) y propileno (13 al 14%), que después de ser separados de la corriente de salida tendrían un uso potencial en la planta de polímeros, como ocurre en otros complejos petroquímicos. Sin embargo, el proceso propuesto actualmente en la planta de polímeros en Bolivia, solo permitiría la utilización de etano puro (separado de corrientes madres), donde la mayor ventaja sería su alta conversión etano-etileno (del 80%) y una baja producción de co-productos.

Una ventaja competitiva, en cuanto a costos de transporte de materia prima, es que el complejo petroquímico se encuentra dentro de la jurisdicción del departamento de Tarija, localidad de Yacuiba, en la provincia Gran Chaco (Figura 6), en proximidades de la planta de separación de líquidos del mismo nombre. Aunque la ubicación no está dentro de los focos principales de comercialización en el país, es importante considerar que su ubicación es estratégica. Adicionalmente, la proximidad de la planta de etileno a una planta de polietileno juega un papel muy importante en la competitiva económica del Proyecto de Polímeros [13].



Figura 6. Ubicación de la plantas y facilidades

PROCESOS Y TECNOLOGIAS DE POLIMERIZACION DE POLIETILENO

Tipos de polietileno

El polietileno es un polímero termoplástico semicristalino de color blanquecino y translúcido, que puede tener estructuras lineales o ramificadas. (Termoplástico: Designación que se emplea para aquellos polímeros que se ablandan cuando son expuestos al calor y que retornan a su condición original cuando son enfriados a temperatura ambiente.), (Polímero semicristalino: Es aquel que contiene dos regiones claramente definidas en su estado sólido: una región amorfa y la otra cristalina). En contraste a lo positivo del polietileno esta su deformación ante un esfuerzo aplicado y su temperatura de fusión relativamente baja.



Existen varios tipos de polietileno, resultado de los diferentes procesos de polimerización y condiciones de operación los cuales se clasifican según su rango de densidades, propiedad que refleja su estructura de sus cadenas poliméricas (ramificadas, lineales). En la siguiente tabla se muestra los principales tipos de polietileno así como sus propiedades más importantes.

Procesos y tecnología de polimerización

Durante las últimas décadas se han desarrollado diversas tecnologías comerciales para la producción de polietileno en sus diferentes tipos (Tabla 4). Se fabrican en una serie de procesos que se pueden clasificar atendiendo al medio en el que transcurre la polimerización, entre los que se clasifican procesos a baja y alta presión. Los procesos catalíticos juegan un rol importante en el campo académico e industrial, esto ha ocasionado una incesante búsqueda de nuevos sistemas catalíticos, que permitan sintetizar polímeros con determinadas propiedades mecánicas y físicas, así como poseer un mayor control sobre las mismas, con el fin de satisfacer los nuevos requerimientos de la industria.

Tabla 4. Tipos de polietileno [14,15].

Tipo de polietileno	Sigla	Densidad g/cm ³	Temperatura de fusión °C	Grado de cristalinidad %	Reacción de polimerización
Polietileno de alta densidad	PEAD	0.94-0.97	125-132	62-82	coordinación
Polietileno lineal de baja densidad	PELBD	0.915-0.930	100-125	34-62	coordinación aniónica
Polietileno de baja densidad	PEBD	0.915-0,930	98-115	42-62	Radical libre
Polietileno de muy baja densidad	PEMBD	0.885-0,915	60-100	4-34	coordinación
Polietileno de ultra alto peso molecular	PEUAPM	0.93-0.94	130-135	45	coordinación aniónica

Polimerización a alta presión

La polimerización es vía radical libre para la producción de polietileno de alta densidad, se lleva a cabo bajo condiciones severas de temperatura, presión y en medio adiabático, condiciones que se resumen en la Tabla 5. En tales condiciones, la polimerización del etileno ocurre en solución obteniendo el polímero disuelto en el exceso de monómero, cuando la mezcla se enfría las partículas del polímero precipitan en el exceso de monómero [15]. Existen dos tipos de procesos a alta presión: tubular y autoclave, ambos son similares, exceptuando la zona de reacción.

Tabla 5. Condiciones características del proceso tubular y autoclave para la producción de polietileno de baja densidad (PEBD) adaptado de [15]

Proceso	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Características
Autoclave	180-300	1200-2500	Se emplean reactores continuos de tanque agitado, donde generalmente se emplean peróxidos orgánicos como iniciadores. El polímero tiene pocas ramificaciones relativamente más largas que en el proceso tubular.
Tubular	150-300	2300-3000	Se emplean reactores de 1000 a 2000 m de longitud con un diámetro interno de 25-50 mm, donde generalmente se emplean peróxidos orgánicos como iniciadores. La longitud de cadena del polímero es más larga que el proceso autoclave, pero con ramificaciones relativamente más cortas.

En la Tabla 6 se resumen algunas tecnologías a alta presión, que se han desarrollado para la producción de polietilenos de baja densidad.

Polimerización a baja presión

En la actualidad se emplean tres tipos de procesos a baja presión para la producción de polietilenos.

- Proceso de polimerización en Solución

Se emplean generalmente catalizadores tipo Ziegler-Natta ($TiCl_4/MgCl_2$), bajo ciertas condiciones de operación (Tabla 4). En un reactor tipo autoclave se pone en contacto etileno y co-monómero en medio de benceno o ciclohexeno, tanto el catalizador como el polietileno producido permanecen disueltos después de la reacción, por lo que el disolvente debe ser secuencialmente removido del polímero.

Una de las ventajas de este proceso es el control del peso molecular sobre un amplio rango, lo cual se hace través del control de temperatura y adición de hidrógeno, donde a elevadas temperaturas de polimerización, se tiene altas velocidades de reacción.

- Polimerización en suspensión o Slurry

Este proceso es muy similar al mencionado arriba, con la diferencia que el polímero formado es insoluble en el medio de reacción (isobutano o hexano), de ahí su nombre de proceso en suspensión o *slurry* [15]. El proceso de agitación continua, con catalizadores catalizadores Ziegler-Natta o Phillips da el polímero formado que precipita, el cual es removido por decantación, centrifugación o filtración [10, 16]. En la tabla 4 se muestran las condiciones de operación.

La ventaja de este proceso es el excelente control que se tiene sobre la temperatura para PEAD, aunque cuando se produce PELBD, se presentan problemas de solubilidad en el medio de reacción.

- Polimerización en Fase Gas

La polimerización en fase gaseosa, se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado donde la alimentación de catalizador sólido (comúnmente Ziegler-Natta) es continua sobre una corriente de etileno en estado gaseoso, es que el genera mayor versatilidad de productos, pues tiene la capacidad de producir PEAD, PEMD y PELBD [17].

La separación del polímero, recuperación del disolvente y secado del polímero no son necesarias, por lo que el proceso presenta importantes ahorros económicos.

En la tabla 7 se resumen las características principales de las condiciones de operación de los procesos de polimerización a baja presión.

Tabla 6. Tecnologías para la producción de polietileno de baja densidad. Adaptado de [15,18]

Proceso	Licenciante	Nombre del proceso	Producto	Catalizador	Características
Autoclave	Lyondell Basell	Lupontech A	PEBD	Peróxidos orgánicos	-
	Mitsubishi	-	PEBD	-	-
	Simon Carves	-	PEBD	-	-
Tubular	Lyondell Basell	Lupontech T	PEBD, EVA	Peróxidos orgánicos o aire	Opera de 2000-3000 atm
	SABIC	-	-	-	-
Autoclave y Tubular	ExxonMobil	-	PEBD, EVA	Peróxidos orgánicos	Opera a presiones alrededor de 1600 atm y en el tubular alrededor de 2800 atm
(procesos por separado)	Polimeri Europa	-	PEBD, PELBD, EVA	Peróxidos orgánicos, Ziegler-Natta	Opera presiones alrededor de 2000-3000 atm para producir PEBD y EVA. para producir PELBD a presiones de 500 a 800 atm

En la Tabla 8 se resumen algunas de las tecnologías más importantes a baja presión que se han desarrollado, para la producción de polietilenos lineales.



Del PEAD 65% se produce a través de procesos en suspensión, 25% utilizando procesos de fase de gas, y 10% con procesos de solución. De PELBD el 4% se produce a través de procesos en suspensión, el 75% en fase gas, y 21% a través de procesos de solución.

Los cinco licenciaste más importantes, en términos de capacidad instalada, son La Univation Technologies es el mayor licenciante con su tecnología UNIPOL con EL 29%, seguido de la Chevron Phillips con el 15%. BP y Mitsui con aproximadamente el 10%. La producción de la Dow representa el 7%.

La capacidad de producción de polietileno en los últimos diez años ha experimentado un crecimiento de acuerdo al tipo de proceso. En fase gas ha experimentado un crecimiento promedio de 6,1%. Los procesos en suspensión han crecido a una tasa promedio de 5,1%. Sin embargo, este mismo proceso para polietilenos bimodales crecidota experimentado un crecimiento en tasas superiores al 7% en los últimos cinco años. Por su parte, los procesos de solución han experimentado las tasas más bajas de crecimiento, debido a la falta de actividad de concesión de licencias de terceros, y tal vez el nivel de dificultad de operación del proceso. Los procesos de solución son adecuadas para los productos de mayor valor agregado [19].

Tabla 7. Procesos de polimerización y condiciones de operación en el reactor Adaptado de [15, 20]

		Polimerización en solución(slurry)	Polimerización en suspensión	Polimerización en fase gaseosa
Tipo de reactor		CSTR	CSTR o loop reactor	Lecho fluidizado o lecho fijo
Condiciones de operación	Presión [atm]	~ 100	30-35	30-35
	Temperatura [°C]	160-220	80-110	80-110
Propiedades del polietileno	Densidad [g/cm ³]	0.910-0.970 (PELBD, PEMD, PEAD)	0.930-0.970 (PEMD, PEAD)	0.910-0.970 (PELBD, PEMD, PEAD)
	*Índice de fluidez [g/10 min]	0.50 – 105	< 0.01- 80	< 0.01- 200
Tiempo de residencia		Corto 2 – 5 minutos	Largo	Largo
Conversión por paso		Alta ~ 95%	Media	Baja 2– 5 %

CATALISIS Y UNIDADES DE REACCION POLIMERICA

Para evaluar la influencia en las propiedades del polímero según de las condiciones de operación y el catalizador, se han planteado modelos de la cinética de reacción de polimerización que posteriormente han sido simuladas, así también se están desarrollando catalizadores con distintas modificaciones (soporte) para ser evaluadas es unidades de prueba experimental (reactor de laboratorio de lecho fluidizado).

Modelo matemático de la cinética de polimerización

De los procesos desarrollados para la producción de polietileno lineales (PEAD y PELBD), el proceso de lecho fluidizado (fase gas) es uno de los más destacados en los últimos años, el cual continúa siendo motivo de investigación, debido a la complejidad de su funcionamiento (oscilaciones de la temperatura de operación) e inestabilidad de su comportamiento.

Se han desarrollado dos modelos matemáticos para la co-polimerización de etileno y 1-buteno con el catalizador Ziegler-Natta para la producción de PELBD, el primero que considera un reactor de mezcla perfecta (CSTR) y el segundo se basa en el modelo de Kunii-Levenspiel, asumiendo la existencia de dos fases burbuja y emulsión. Ambos modelos propuestos incluyen el desarrollo de un modelo cinético, que adicionalmente permite predecir propiedades importantes del polietileno.

Modelo del reactor de mezcla perfecta



Tabla 8. Tecnologías para la producción de polietilenos lineales [15,19].

PROCESO	LICENCIANTE	NOMBRE DEL PROCESO	PRODUCTO	CATALIZADOR	COMONOMERO	ALGUNAS CARACTERÍSTICAS
Polimerización en solución	Dow	Dowlex Insite	PELBD, PELBD, PEMBD	Ziegler-Natta Metalocénicos	1-buteno 1- octeno	Temperatura: Aproximadamente 160°C. Disolvente: Isoparafina Reactor:Consta de dos CSTR en serie. Tiempo de residencia: 30 min. Conversión por paso:> 90%
	DSM/ Stamicarbon	Compact	PEMD y PELBD	Ziegler-Natta	1- octeno 1-buteno, 1-octeno	- Temperatura:> 130°C Disolvente: N-hexano(nafta) Reactor: Un reactor tipo autoclave Tiempo de residencia: 5 min. Conversión por paso: 95%
	Nova	Sclairtech	PEAD, PELBD, PEMBD	Ziegler-Natta, Metalocénicos	1-buteno, 1-octeno	Temperatura: > 300°C Disolvente: Ciclohexano Reactor: Dos reactores en serie o paralelo Tiempo de residencia:<2 min.
Polimerización en suspensión	Lyondell Basell	Hostalen	PEAD	Ziegler-Natta	1-buteno	Temperatura: 75-85°C Presión: Aproximadamente de 5 a 10 atm. Disolvente: N-hexano Reactor: Consta con dos reactores tanque agitado en paralelo o serie para producir grados de polietileno unimodal (producidos con un solo catalizador y en un solo reactor) y bimodal (combinación de dos polímeros, que se diferencian en su peso molecular (alto y bajo) y contenido de ramificaciones y se producen usando dos reactores en serie cada uno operando bajo condiciones separados).
	Chevron Phillips	Phillips SlurryLoop	PEAD, PEMD, PELBD	Ziegler-Natta, Phillips y metalocénicos.	1-buteno, 1-hexeno	Temperatura: 85-110°C Presión: aproximadamente de 37 atm. Disolvente: Isobutano Reactor : reactor de bucle(loop reactor) Tiempo de residencia: 1,5 hrs. Conversión por paso: 90%
	Mitsui Chemicals	CX	PEAD, PEMD	Ziegler-Natta	1-buteno	Temperatura: 85 °C Presión: aproximadamente de 7.7 atm. Disolvente: Hexano Reactor: Consta de dos reactores continuos tanque agitado de igual tamaño. Tiempo de residencia: 45 min.
	INEOS	Innovene S	PEAD, PEMD, PELBD	Ziegler-Natta, Phillips		Reactor: Comprende un sistema de dos reactores de bucle vertical en suspensión (vertical loop slurry reactors),
	Solvay	SolvayLoop	PEAD	Ziegler-Natta	Propileno, 1-buteno	Temperatura: 85-110°C Presión: aproximadamente de 30 atm. Disolvente: Isobutano Reactor:Tipo bucle vertical (a vertical.loop -shaped reactor) Tiempo de residencia: 2,5 hr.
	Nissan	Nissan	PEAD	-	-	Temperatura: 65-85°C Presión: aproximadamente de 10-14 atm. Disolvente: Hexano Reactor: Reactor de tanque agitado. Tiempo de residencia: 2,5 hr.
Polimerización en fase gas	Lyondell Basell	Spherilene	PEAD, PEMD, PELBD	Ziegler-Natta	-	Reactor: Dos reactores en serie, que producen una distribución de peso molecular unimodal y bimodal. Tiempo de residencia: 2,5 hr
		Lupotech G	PEAD, PEMD	Phillips	-	-
	INEOS (BP Amoco)	Innovene G	PEAD, PELBD	Ziegler-Natta, Phillips, metalocénicos	-	Temperatura: 75-110°C Presión: Aproximadamente de 20 atm. Reactor:Reactor de lecho fluidizado
	Univation Technologies	Unipol	PEAD, PEMD, PELBD	Ziegler-Natta, Phillips, metalocénicos	1-buteno, 1-hexeno Propileno	Temperatura: 75-110°C Presión: Aproximadamente de 20-30 atm. Reactor :Reactor de lecho fluidizado Tiempo de residencia: 5 hr. Conversión por paso: 2%
Suspensión y fase gas en serie	Borealis	Borstar	PEAD, PEMD, PELBD	Ziegler-Natta	-	-

En la polimerización en fase gas del etileno a nivel industrial se tiene baja conversión por paso, que conduce a una corriente del gas de reciclo considerable, bajo una relación de 40:1. Por lo tanto, el gradiente de concentración vertical a través del lecho se supone despreciable así como los gradientes de temperatura radial y vertical. Bajo estas consideraciones se ha modelado el proceso de polimerización el reactor tipo CSTR.



En el balance de masa se consideran los moles de: inertes (nitrógeno), del hidrógeno, del etileno (así como del co-monómero), y del co-catalizador. En el balance de energía se considera que la transferencia de calor desde las partículas en crecimiento hacia la fase gas, es rápida, por lo que la temperatura de las partículas no es significativa, las temperaturas de los gases a lo largo del proceso son aproximadamente uniformes. El balance dinámico de energía sobre el reactor, permitirá ver la influencia de la temperatura en las propiedades del polímero y la producción de polímero.

Modelo de dos fases

En base al Kunii- Levenspiel (REF). En este modelo se toma en cuenta dos fases en las que se intercambian masa y energía: el flujo de gas a través de la fase burbuja se considera como un flujo pistón y como mezcla perfecta en la fase emulsión, donde se asume que únicamente se lleva a cabo la reacción de polimerización.

En cada fase se realizan balances máscicos y energéticos para cada componente. Dentro del balance de energía se ha omitido el calor perdido a través de las paredes del reactor, como también la entalpía asociada al catalizador que entra y sale del reactor.

Los modelos propuestos constan de una serie de ecuaciones algebraicas y las ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO'S), que fueron resueltos a través del Software Matlab y la validación de ambos modelos se realizó, a través de datos reportados de la planta de polietileno del Complejo Petroquímico de Arak que se registran en la Tabla 9 [19].

Tabla 9. Condiciones de Operación en la planta de polietileno de Arak

Parámetro	Unidad	Valor
H	m	11
D	m	3.9
U_o	m/s	0.57
T_o	K	317
P	Bar	19
d_p	μm	1145
Etileno	%	40
1 - Buteno	%	17
Hidrógeno	%	9
Gas Inerte	%	34

En la Tabla 10, se muestran los datos reportados de la Planta Petroquímica de Arak y los resultados de simulación de los modelos propuestos, se tomó en cuenta además la conversión por paso del etileno y el índice de polidispersidad, datos que se reportan en bibliografía [16,19].

Tabla 10. Comparación de los datos reales con los obtenidos por el modelo

Tiempo de operación	Propiedad	Datos Actuales de la Planta Arak	Modelo CSTR	Modelo Dos Fases
14 horas	Velocidad de producción [ton/h]	-	8.8633	9.1632
	Peso molecular [k-mol/kg]	1.088E5	1.3147E5	1.3150E5
	Temperatura [K]	363.6	350.1201	363.6246
22 horas	Velocidad de producción [ton/h]	8.9	8.8642	9.1631
	Peso molecular [k-mol/kg]	1.15E5	1.3147E5	1.315E5
	Temperatura [K]	363	350.7001	362.6349
	Propiedad	Datos reportados en la bibliográfica (9; 17)	Resultados del Modelo CSTR	Resultados del Modelo CSTR
	Conversión [%]	2-5	2.3652	2.4134
	Índice de Polidispersidad	3-6	2.9919	2.9918

Los datos simulados muestran gran concordancia con los datos reales y bibliográficos, por lo tanto los dos modelos propuestos quedan validados para el estudio del comportamiento del reactor y determinación de las propiedades del polímero. Cabe mencionar, que la mejor aproximación a los datos reales, es del modelo de **dos fases**.

Resultados de la simulación del reactor

Se determinó la influencia de las siguientes condiciones de operación en las propiedades del polímero según el modelo de dos fases, ya que los resultados son aproximados a los reales.

Velocidad superficial del gas

Para mantener el lecho fluidizado, la velocidad del gas debe ser entre 2 a 6 veces la velocidad mínima de fluidización. En base a esta referencia y la velocidad mínima de fluidización U_{mf} es igual a 0.11 m/s (según la validación), se trabaja con valores distintos de U_o , dentro de intervalo señalado.

La Figura 7 muestra la influencia inversamente proporcional de la velocidad superficial del gas sobre la producción de polietileno, la temperatura y la conversión de etileno, donde se tiene notable influencia sobre la temperatura y la conversión del etileno. A elevadas velocidades de gas se tiene buen control de la temperatura en el reactor por lo que existe remoción del calor de reacción, sin embargo en estas mismas condiciones se observa baja conversión de etileno. Por lo tanto es importante equilibrar estas propiedades para que no se vea afectado el polímero formado ni la eficiencia del proceso.

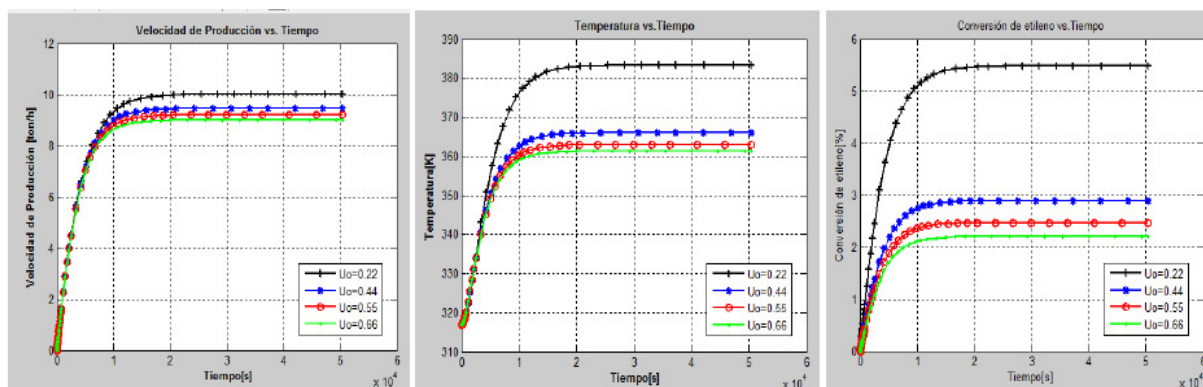


Figura 7. Influencia de la velocidad superficial del gas

Alimentación del catalizador

La influencia del flujo del catalizador F_{cat} , en la velocidad de producción, en el peso molecular y la temperatura muestra los siguientes resultados (Figura 8).

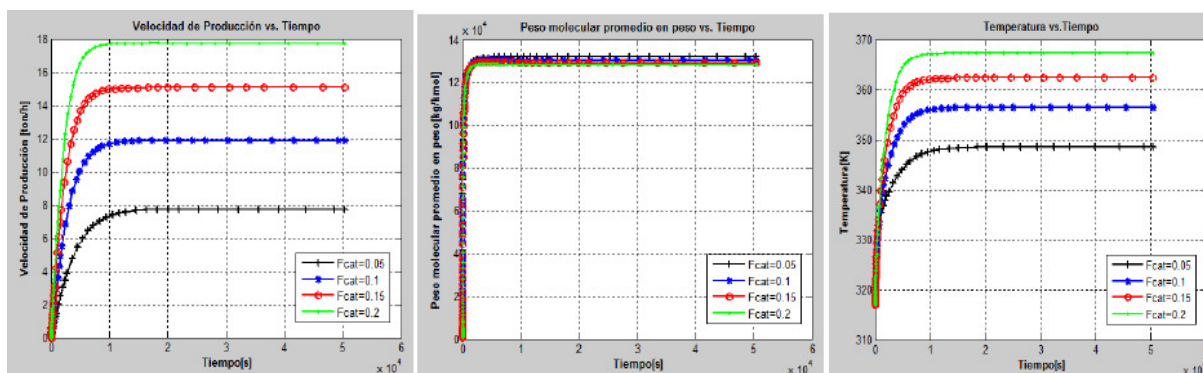


Figura 8. Influencia del flujo de catalizador sobre la velocidad de producción, peso molecular y la temperatura.

La influencia que se presenta en relación a la velocidad de producción de polietileno y en consecuencia con la conversión de etileno, es directamente proporcional, esto por el hecho de que existe un incremento de sitios activos en el medio de reacción. Por otro lado la temperatura en el reactor, ante variaciones de flujo de catalizador, también se verá altamente influenciada, por ser un proceso altamente exotérmico.

El peso molecular promedio del polietileno no se ve afectado ante variaciones de flujo de catalizador, esto se debe a que el peso molecular principalmente depende de la actividad catalítica.

Diámetro de partícula del catalizador

Ante un incremento del tamaño de partícula del catalizador, se presenta incremento en la velocidad de producción, sin embargo cuando el tamaño de partícula disminuye a valores menor a 100 μm , la disminución en el producción es súbita, porque este tamaño de partículas son fácilmente fluidizables, disminuyendo el tiempo de permanencia dentro del reactor y en incluso algunas pueden ser arrastradas por la corriente de gas sin haber reaccionado.

La influencia del tamaño de partícula sobre el peso molecular es pequeño, sin embargo cuando se trabaja con un tamaño de partícula menores a 100 μm se observa una disminución del mismo, principalmente por una disminución del valor de la velocidad mínima de fluidización.

La temperatura disminuye cuando el tamaño de partícula se incrementa, ya que a un mayor tamaño de partícula, la velocidad mínima de fluidización también se incrementa por lo que el paso del gas en el lecho es más rápido entonces hay alta remoción de temperatura (Figura 9).

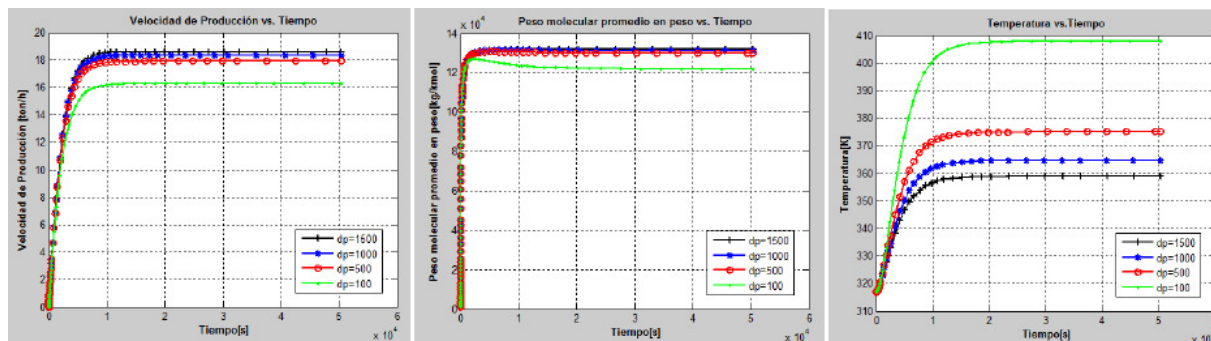


Figura 9. Influencia del tamaño promedio de partícula sobre la velocidad de producción, Peso molecular, temperatura.

CONCLUSIONES

En Bolivia se planea producir tres tipos de polietileno, cada uno con capacidades ya definidas por los resultados de la Ingeniería Conceptual realizada por la empresa Tecnimont. Existen varios procesos para la producción de polietileno los cuales se diferencian principalmente por las condiciones de operación y la diversidad de productos que se pueden obtener. La elección del proceso más favorable dependerá de ciertos parámetros, donde los costos de inversión y producción llegan a ser los más importantes, sin embargo no se debe dejar de lado factores como la versatilidad del proceso: capacidad del proceso para obtener diferentes grados de resinas e incluso resinas con propiedades específicas para aplicaciones especiales, y la posibilidad de utilizar diferentes tipos de catalizador.

La proximidad de la materia prima con las plantas de industrialización dan ventajas competitivas a los productos obtenidos, debido a que se ahorra en costos de transporte. El complejo petroquímico de polietileno se encuentra en posición estratégica con respecto a la materia prima. Sin embargo el producto final, podría encontrarse es una seria desventaja debido a la lejanía de los principales centros comerciales de la región.

La alta demanda de polietileno de alta densidad (PEAD), actualmente tiene una diferencia importante con respecto a los demás tipos de polietileno. Esto se debe también a la sustitución del uso de polipropileno ya que algunos consumidores prefieren el PEAD para moldeo por inyección y termoformado, dado el menor costo de la materia prima que proviene de recursos no convencionales, cuya composición de hidrocarburos más livianos da mayor oportunidad a la producción de polietilenos.

El proceso en fase gas tiene la ventaja de producir polietileno en un amplio rango de densidades (PEAD, PELBD y PEMD) e índices de fluidez y la versatilidad de poder trabajar con diferentes tipos de catalizadores. Esto también permite la producción de polietilenos bimodales. La ventaja de este proceso recae en la eliminación de la necesidad



de emplear un disolvente, simplificándose la obtención y separación del producto, que se refleja en una disminución de costos. Sin embargo el proceso en fase gas también tiene ciertas desventajas; el rango estrecho de temperatura bajo el cual debe operar.

Los modelos de dos fases y CSTR propuestos fueron validados según datos de una reactor industrial de lecho fluidizado para polietileno. Los resultados obtenidos mostraron gran concordancia a los datos reales, siendo el modelo de dos fases el que se aproximó más a los datos reales y está de acuerdo a este modelo con el que se realizan análisis de las influencias en el comportamiento del reactor y las propiedades del polímero

Se determinó el comportamiento del reactor, a través de un análisis de sensibilidad, en el que se vio la influencia de las variables a velocidad superficial del gas, alimentación del catalizador y el diámetro de la partícula. Donde la velocidad superficial del gas, mostró notable influencia sobre la temperatura y la conversión del etileno, por lo que es importante equilibrar estas propiedades para que no se vea afectado el polímero formado ni la eficiencia del proceso. La influencia del flujo de alimentación del catalizador fue directamente proporcional con la conversión y la temperatura por el incremento de sitios activos. Por otro lado, el diámetro de poro presentó alta influencia en la producción de polietileno ya que a partículas > a 100um las partículas son arrastradas del reactor sin reaccionar. De acuerdo a estas influencias se puede determinar las condiciones de operación más adecuadas.

Se está desarrollando la síntesis y caracterización decatalizadores tipo Phillips con soportes diferentes (SBA-15 y MSM-41) donde se verifica el adecuado porcentaje de cromo y tamaños de poro para la producción de Polietileno de diferentes densidades, los resultados se presentarán en la parte 2 de la presente revisión.

RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen a los proyectos Desarrollo de Ciencia y Tecnología para la producción de procesos petro- y gas-químicos en Bolivia, fondos especiales IDH – UMSA, Energía e Hidrocarburos para el Desarrollo Sostenible, fondos ASDI – UMSA, y Polimerización de etileno con catalizadores tipo Phillips modificados y su influencia en las propiedades del polietileno, Fondos Concursables IDH – UMSA.

REFERENCIAS

1. Global Polyolefins Market and Pricing Outlook. IHS. Europe-African, **2014**
2. Morgan Stanley Research Global. Petrochemicals Preparing for a Supercycle. **2010**.
3. Foster, Jim. SPECIAL REPORT: PETROCHEMICALS. Lighter feeds in US steam crackers brings new attitude toward on-purpose butadiene, propylene prospects. **2011**.
4. The future of the petrochemical industry in Latin America & Worldwide. Sagel, Esteban, IntelliChem.inc. **2012**, Mexico D.F.
5. Friedlander, Alfredo. Panorama de la industria petroquímica en América Latina. Reunión Latinoamericana de Logística APLA. **2009**, Buenos Aires.
6. IntelliChem. QumiMax. Reporte quincenal de quimimax. **2013**. 69
7. Bühler-Vidal, Jorge O. ICIS World Chemical Purchasing Summit. Latin America petrochemical and Polymers Outlook. **2012**, Boston
8. Yacimientos Petrolíferos Fiscales Bolivianos-GNPIE. Boletín Estadístico Gestión 2013. **2014**, La Paz.
9. Primera adenda al contrato de compra venta de gas natural (contrato celebrado entre Energía Argentina Sociedad anónima (ENARSA) y Yacimientos Petrolíferos Fiscales Bolivianos (YPFB). 19 de Octubre de **2006**.
10. Yacimientos Petrolíferos Fiscales Bolivianos. Planta separadora de líquidos Gran Chaco avanza en 74%, **2014**, La Paz.
11. Gran Chaco plant brings production flexibility, financial boon to Bolivia. Nogarín, M. mayo/junio de **2014**, Gas Processing, págs. 9-12.
12. Yacimientos Petrolíferos Fiscales Bolivianos. Contratación de una empresa petroquímica especializada para realizar los estudios de la ingeniería conceptual de las plantas de etileno y polietileno. **2012**, Santa Cruz, Bolivia.
13. Yacimientos Petrolíferos Fiscales Bolivianos-GNPIE. Boletín Estadístico Gestión 2012. **2013**, La Paz.
14. Peacock, Andrew J. Handbook of polyethylene. Marcel Dekker, **2000**, Estados Unidos.
15. Arthur E, WoodWard. Understanding Polymer Morphology, Hanser Publishers **1995**, Munich.
16. Malpass, Dennis B. Introducción to Industrial Polyethylene. Wiley, **2010**, Estados Unidos.
17. Giron, Ivan Ernesto Roca. Estudio de las propiedades y aplicaciones del polietileno de alta densidad. **2005**, Guatemala
18. Processing, Hydrocarbon. Hydrocarbon Processing's Petrochemical Processes 2005. s.l. : AXENS IFP Group Technologies, **2005**.
19. Status of Low Pressure PE Process Licensing. Dr. Faisal H. Syed, Dr. William D. Vernon. 6, s.l. : Chemical Market Resources Inc., Junio/Julio **2002**, Vol. 7.