

EVALUACIÓN DE TAMICES MOLECULARES EN LA PURIFICACION DE PROPILENO UTILIZADO EN LA PRODUCCION DE POLIPROPILENO

(Evaluation Of Molecular Sieves In The Purification Of Propylene Used In The Production Of Polypropylene)

Nicolino A. Bracho P.
Polipropileno de Venezuela, Propilven S.A. Maracaibo, Venezuela.

RECIBIDO SEPTIEMBRE 2010 ACEPTADO NOVIEMBRE 2010

RESUMEN

La polimerización del propileno es una reacción que requiere de una alta calidad en las corrientes de alimentación, por lo cual es necesario remover todas las trazas de contaminantes, dichos contaminantes pueden ser: H₂O, H₂S, CO₂, COS, NH₃, PH₃ y otros hidrocarburos oxigenados como alcoholes, cetonas y éteres, etc. Una tecnología de separación efectiva y económica para la remoción de estos contaminante es el uso de los adsorbentes selectivos. En el proceso, el propileno alimentado es purificado en un sistema de adsorción con lechos fijos (D-1 A/B) para eliminar la humedad presente en el propileno, donde se utiliza como material adsorbente el tamiz molecular 4A. El propileno utilizado en planta proviene de un proceso de pirólisis de etano y propano la cual contiene impurezas como H₂O, Metanol, Metilmercaptano, etc. En el presente trabajo se evalúan los tamices moleculares 4A, 13X, OG-941 y F9, para la purificación de propileno utilizado para la producción de polipropileno. Se realizó un escalamiento del adsorbedor utilizado a nivel industrial y se diseñó un adsorbedor a escala piloto a través de un factor de escalamiento seleccionado (0,005) manteniendo la misma relación de longitudes y diámetro. Se tomaron muestras de propileno purificado con los diferentes tamices moleculares, se determinó por cromatografía las principales impurezas antes y después de pasar por los tamices moleculares. Luego se realizaron pruebas de polimerización en un reactor a escala piloto donde se evaluó el comportamiento de la actividad del catalizador con los tamices moleculares y se comparó con datos de planta para luego definir el reemplazo definitivo a nivel industrial. Se caracterizó el producto generado en el reactor para determinar si existe alguna diferencia en las propiedades principales como índice isotáctico (I.I), índice de fluidez (I.F), distribución de

tamaño de partícula (DTP), masa molar promedio viscosimétrico (M_v), etc. Los resultados obtenidos del rendimiento del catalizador demuestran que los tamices moleculares 13X y F9 son los más efectivos para la remoción de los principales contaminantes presentes en el propileno. La prueba industrial realizada con el propileno purificado con el tamiz 13X reportó valores de actividad 10% superior a los valores típicos registrados con el tamiz 4A.

Palabras claves: Polipropileno (PP), Tamices moleculares, Catálisis Ziegler-Natta, Metanol.

ABSTRACT

The polymerization of propylene is a reaction that requires high quality feed streams, making it necessary to remove all traces of contaminants, such contaminants can be: H_2O , H_2S , CO_2 , COS , NH_3 , PH_3 and other hydrocarbons oxygenates such as alcohols, ketones and ethers, etc.. Separation technology and cost effective for the removal of these contaminants is the use of selective adsorbents. In the process, the propylene feed is purified in a fixed-bed adsorption (D-1 A / B) to remove the moisture present in the propylene, which is used as a molecular sieve adsorbent material used in plant propylene 4A. The propylene comes from a process of pyrolysis of ethane and propane which contains impurities such as H_2O , methanol, methyl mercaptan, etc.. In the present study evaluates the molecular sieves 4A, 13X, OG-941 and F9, for the purification of PP used for the production of polypropylene. Scaling was performed adsorber used industrial and designed a pilot-scale adsorber through a selected scaling factor (0.005) maintaining the same ratio of length and diameter. Propylene samples were purified with molecular sieves, was determined by chromatography main impurities before and after passing through molecular sieves. After polymerization was tested in a pilot scale reactor which evaluated the performance of the catalyst activity with molecular sieves and compared with data from crop and then set the final industry-wide replacement. Characterized the product generated in the reactor to determine whether there is any difference in the main properties and isotactic index (II), flow index (FI), particle size distribution (DTP), average molar mass Viscosimetric (M_v). The results of catalyst performance show that molecular sieves 13X and F9 are most effective for the removal of major pollutants present in the propylene. The industrial test performed with the purified propylene sieve 13X reported values of activity 10% higher than typical values registered with the sieve 4A.

Keywords: Polypropylene (PP), molecular sieves, Ziegler-Natta catalysis, methanol.

INTRODUCCION

El presente trabajo tiene por objetivo evaluar el desempeño de diferentes adsorbentes (tamices moleculares) utilizados para la remoción de las impurezas típicas presentes en el propileno, las cuales afectan el rendimiento ó actividad del catalizador principal (tetracloruro de titanio) utilizado en la producción de polipropileno.

Se estudia el rendimiento del catalizador tetracloruro de titanio utilizando propileno purificado con cuatro tamices moleculares distintos, para lo cual se diseñó un adsorbedor a escala piloto manteniendo la misma relación L/D y el mismo número de Reynolds del adsorbedor existente en planta y se evalúa el efecto del metanol y el agua en el propileno sobre el rendimiento del catalizador, para lo que se utiliza un reactor a escala piloto tipo autoclave donde se reproducirán las condiciones de presión, temperatura y relaciones de catalizadores utilizadas en planta.

También se evalúan los parámetros de calidad más importantes (índice de fluidez, índice isotáctico, peso molecular viscosimétrico, distribución de tamaño de partículas, entre otros). Adicionalmente se evalúa el comportamiento del proceso utilizando propileno purificado con el tamiz molecular 13X.

METODOLOGIA

Diseño del adsorbedor a escala piloto:

Considerando las dimensiones del adsorbedor existente en planta (D-1 A/B) se diseñó un recipiente a escala piloto a través de un factor de escalamiento $L/l = D/d = 0.005$ donde: L y D son la longitud y el diámetro del adsorbedor a escala industrial, l y d son la longitud y diámetro a escala del recipiente piloto.

El flujo a través del recipiente a escala piloto se obtuvo manteniendo el número de Reynolds igual a las condiciones de planta.

$$Re = [D_1 \times \rho \times V_1 / \mu] = [d_2 \times \rho \times v_2 / \mu]$$

Escala industrial Escala piloto

Donde: N° de Reynolds a escala industrial = 5.13×10^6

Las propiedades físicas del propileno líquido se determinan a las condiciones de presión y temperatura de operación ⁽²⁵⁾.

En la tabla 1 se muestran los valores de las características principales tanto del adsorbedor a escala industrial como a escala piloto.

Tabla 1
Dimensiones de los adsorbedores.

Parámetros	Escala	
	Industria	Piloto
Longitud (cm)	2500	12.5
Diámetro (cm)	1000	5.0
L/D	2.5	2.5
Área (cm ²)	9.4x10 ⁶	235.6
Flujo (Kg/hr)	12000	0.6
Volumen (cm ³)	19.63x10 ⁸	245.4

Sistema para toma de propileno:

El adsorbedor se relleno con diferentes tamices moleculares: F9 de Mitsui Chemical, 4A, OG-941 y 13X de Unión Caribe. Las muestras de propileno fueron tomadas en el punto de muestreo PM, ubicado en la descarga de la bomba de alimentación hacia la planta P-12 A/B, indicados en la figura N°1. Se tomaron muestras de propileno antes y después de pasar por el adsorbedor. En cada caso se recogieron muestras de aproximadamente 500g de propileno para luego realizar pruebas de polimerización en el reactor piloto a las condiciones de planta.

En la figura 1 se muestra el sistema utilizado para la recolección de muestras de propileno purificado con los diferentes tamices moleculares, así como el esquema del sistema de purificación del propileno utilizado para las reacciones de polimerización en el reactor piloto.

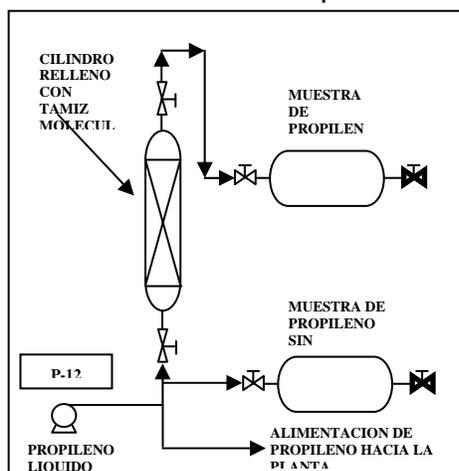


Figura 1. Sistema para purificación de propileno

En la tabla 2 se muestra las condiciones de operación mantenidas durante el periodo de toma de muestras de propileno.

Tabla 2
Condiciones de operación del sistema de toma muestra de propileno.

Parámetros	Valores
Presión (kg/cm ²)	33.0
Temperatura (°C)	42.0
Flujo (kg/hr)	0.60

Las muestras de propileno fueron analizadas en cromatógrafos marca Phillips modelo PU4400, con detector FID.

En la determinación del contenido de metano, etano, etileno, propano, propadieno, metilacetileno y butanos totales (*n*-butano, iso-butano, 1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno, 1,3-butadieno) se siguieron los pasos establecidos en la norma ASTM-2712. La determinación de metanol en propileno se realizó según la norma ASTM D4864, y el contenido de CO y CO₂ se determinó de acuerdo con la norma ASTM 3516.

Pruebas de polimerización:

Las reacciones de polimerización en masa de propileno se realizaron con un catalizador soportado Ziegler-Natta prepolimerizado en planta y se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable de 2 L de capacidad. Se utilizó propileno purificado con cada tamiz molecular (se realizaron tres ensayos para cada tamiz). La cantidad de hidrógeno utilizada fue la necesaria para obtener un IF de 10 +/- 2 grs/10'. En la tabla 3 se muestra las condiciones de operación del reactor.

Tabla 3
Condiciones de operación del sistema de reacción
Ciclohexilmetildimetoxisilano*

Parámetros	Valores
Presión (kg/cm ²)	40
T (°C)	70
Propileno (grs)	500
Hidrógeno (ml)	100
Hexano (ml)	20
Relación molar Al/Ti	300
Relación molar Al/CHMDMS*	10
Velocidad de agitación (rpm)	400

Caracterización de los productos.

La viscosidad intrínseca se determinó por medio de un viscosímetro cinemático automático marca *Rigosh*, modelo VMR-053. El viscosímetro se calibró con una solución de polietileno (PE) en decalina al 98% p/v a 130°C. La preparación y el procedimiento general se llevaron de acuerdo a la norma ASTM D 1601.

En la tabla 4 se muestran las condiciones de operación del viscosímetro para el PE y PP.

Tabla 4
Condiciones de operación del viscosímetro.

Temperatura (°C)	Factor de corrección (K)	Tiempo de medida (s)
135 para el PP	0,38 para el PP	200
130 para el PE	0,28 para el PE	200

El cálculo de M_v , se realizó mediante la ecuación de *Mark-Houwink-Sakurada*. Para cada valor de la viscosidad intrínseca $[\eta]$, se calculó la masa molar y se reportó su valor promedio con su desviación estándar.

El índice de fluidez (I.F), se determinó por medio de un plastómetro de extrusión automático marca *CEAST* con un microprocesador de datos. El procedimiento se desarrolló según la norma ASTM D1238

La distribución del tamaño de partículas (DTP), se realizó con tamices de la serie Tyler, mientras que, la densidad aparente se obtuvo a través de análisis gravimétrico, de acuerdo con la norma ASTM D-1921 y ASTM D-1895 respectivamente.

El índice isotáctico (I.I), se determinó con un extractor Soxhlet por extraíbles con xileno, según lo establecido con la norma Covenin 3313:1997 ó FDA 177:1520.

RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

3.1. Rendimiento Histórico del Catalizador:

En la planta de PP analizada en el presente estudio se llevó a cabo un monitoreo del rendimiento del catalizador de $TiCl_4$ durante 11 meses consecutivos, durante los cuales se mantuvieron constantes las condiciones de operación. La purificación del propileno alimentado se realizó utilizando tamices moleculares del tipo 4A como adsorbente.

La Figura 2 muestra la evolución en el rendimiento del catalizador durante el período mencionado. En los primeros seis meses el rendimiento del catalizador fue estable, aproximadamente 17.000 kg de PP/kg de catalizador. Después de 6 meses, el rendimiento disminuyó a 13.800 kg de PP/kg de catalizador, es decir, un 20% del valor reportado en los primeros seis meses

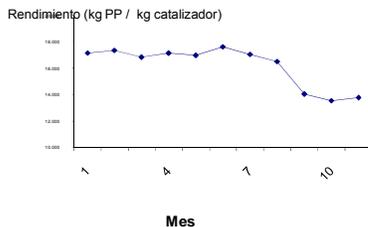


Figura 2. Comportamiento histórico del rendimiento del catalizador $TiCl_4$.

Una causa probable de la disminución observada en el rendimiento de la reacción de polimerización sería la presencia de contaminantes en el propileno, por lo cual se procedió a caracterizar cromatográficamente el propileno proveniente de la planta productora de olefinas, en el período donde se registró el descenso en el rendimiento.

En la Tabla 5 se muestran los resultados de esta caracterización. Las principales impurezas encontradas fueron: sulfuro de hidrógeno (1,93 ppm) y metanol (3,40 ppm).

Tabla 5
Composición de las impurezas del propileno alimentado

Compuesto	Concentrac ión
H ₂ S	1,93 ppm p/v
Etilmercaptano	< 1,0 ppm-p
Metilmercaptano	< 1,0 ppm-p
COS	< 1,0 ppm-p
HCN	0,36 ppm p/v
NH ₃	< 0,1 ppm-p
Metanol	3,40 ppm mol
Acetona	0,29 ppm mol
Etanol	< 0,1 ppm mol
Oxido de Etileno	< 0,1 ppm mol
Oxido de propileno	< 0,1 ppm mol
Mercurio	2,30 ppb-p
Cl ⁻ orgánicos	< 5 ppm-p
Cl ⁻ inorgánicos	< 5 ppm-p
Furano	< 1 ppm-v

Estudios realizados por el licenciante⁽¹¹⁾ muestran que cuando el metanol está presente en la corriente de alimentación de propileno, el rendimiento del catalizador disminuye drásticamente. En los ensayos de polimerización en masa, realizados a diferentes concentraciones de metanol en la corriente de propileno encontraron que con 40 ppm la reacción se inhibe completamente⁽¹¹⁾.

Masuda y Takami⁽²⁷⁾ estudiaron el efecto de impurezas, tales como etanol, agua y oxígeno en el rendimiento del catalizador $TiCl_4$ en la polimerización de propileno. Las reacciones de polimerización se realizaron en masa, a diferentes concentraciones de estas impurezas. En cuanto al etanol, estos autores encontraron que a concentraciones de 32 ppm, el rendimiento del catalizador disminuyó en un 70%.

Esta disminución en el rendimiento del catalizador $TiCl_4$ podría asociarse con una posible reacción del metanol con el $TiCl_4$ y/o con el TEA⁽⁴⁾.

Se estudiaron dos alternativas para restituir el rendimiento en la reacción: 1) mediante el incremento de la concentración del co-catalizador, TEA; y 2) a través de la purificación del propileno con un tamiz molecular capaz de retener el metanol.

3.2. Aumento de la concentración del cocatalizador:

Se realizaron pruebas de polimerización en masa en un reactor por carga a escala de laboratorio, utilizando propileno con 6 ppm de metanol y duplicando la concentración de TEA, desde 0,50 hasta 1,00 mmol/l. Las condiciones de temperatura, presión, y las cantidades de catalizador, co-catalizador (orientador), y de propileno se indican en la Tabla 6. El tiempo de reacción fue de una 1 hora.

En la Tabla 7 se muestran el rendimiento del catalizador y el índice de fluidez (I.F) del polipropileno producido. Se observa que al aumentar la cantidad de trietilo de aluminio de 0,50 a 1,00 mmol/l, el rendimiento del catalizador aumenta de 12.000 a 22.000 kg PP/kg de catalizador. El rendimiento típico del catalizador de $TiCl_4$ es de 20.000-30.000 kg PP/kg de catalizador.⁽¹¹⁾

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por el licenciante del catalizador de $TiCl_4$ utilizado en este trabajo, según los cuales al duplicar la concentración de TEA de 0,50 a 1,00 mmol/l, e incrementar la concentración de metanol hasta 50 ppm en el propileno, el rendimiento fue semejante al obtenido sin presencia de metanol en el propileno⁽¹¹⁾.

Tabla 6.
Condiciones de Reacción

Parámetros	Ciclohexilmetildimetoxisilano*	
	Prueba N° 1	Prueba N° 2
Presión (bar)	30	30
T (°C)	70	70
TiCl ₄ (mmol/l)	0,003	0,003
TEA (mmol/l)	0,5	1,0
CHMDMS (ml)	1,0	1,0
<i>t</i> _{reaccion} (hr)	1,0	1,0
Propileno (gr)	500	500
Metanol (ppm)	6,0	6,0

Tabla 7

Resultados de las pruebas de polimerización

TEA (mmol)	Rendimiento del catalizador ⁺	I.F
0,5	12.000	11,15
1,0	22.000	11,00

⁺kg PP/kg Tetracloruro de titanio

Con base en estos resultados, se incrementó en un 20% la dosificación de TEA en la planta de PP. La Figura 3 muestra el comportamiento del rendimiento del catalizador antes y después del incremento de la concentración de TEA. El rendimiento del catalizador TiCl₄ incrementó desde 14000 hasta 17000 kg de PP/kg de catalizador, es decir, 18%, cuando se incrementó la dosificación de TEA.

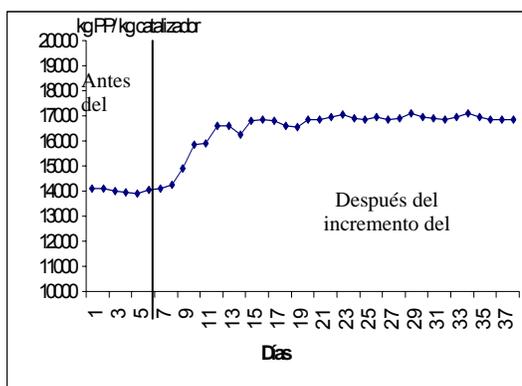


Figura 3. Comportamiento del rendimiento del catalizador después del incremento del TEA.

Si bien existen varias interrogantes respecto al mecanismo de reacción y a las especies involucradas en la polimerización de α -olefinas con catalizadores Ziegler-Natta soportados, todos los modelos cinéticos propuestos en la literatura ^(8,10) concuerdan en que la formación de la especie activa implica la interacción entre el metal de transición y el alquialuminio. Una causa probable de la reducción en el rendimiento de la reacción de polimerización en presencia de metanol sería la disminución efectiva en la concentración del co-catalizador, debido a su reacción con el metanol mismo:



lo cual se traduciría en un decremento en la concentración del complejo catalítico activo. La recuperación de la actividad catalítica con un exceso en la concentración de co-catalizador se justificaría en función del razonamiento anterior, es decir, al incrementar la concentración de TEA, éste actuaría como un secuestrador del metanol presente quedando aún disponible una cantidad suficiente del co-catalizador como para la formación del complejo catalítico en una concentración similar a la obtenida en ausencia de metanol.

Es importante destacar que el TEA sólo ataca a los alcoholes; si el rendimiento del catalizador es afectado por otro contaminante ó por otra variable del proceso, el incremento del TEA no causará ningún efecto.⁽¹¹⁾

El incremento de la cantidad alimentada de TEA utilizada para mantener el rendimiento del catalizador, aunque no afecta el proceso desde el punto de vista operacional, aumenta los costos de producción.

3.3.- Purificación del Propileno:

Tal como se indicó anteriormente, durante el monitoreo realizado en la planta de PP se utilizó un adsorbedor relleno con tamiz molecular 4A de la Union Carbide para purificar el propileno alimentado⁽¹¹⁾. En el análisis cromatográfico realizado a este propileno, se encontró que el metanol fue la impureza principal presente (ver Tabla 5).

El tamaño molecular promedio del metanol es de 44 nm⁽²³⁾, mientras que el tamaño promedio de las aberturas de las “cavidades” del tamiz molecular 4A es de 40 nm, por lo tanto este adsorbente no puede retener el metanol presente en el propileno. En la Tabla 8 se muestra la composición del propileno sin purificar y purificado pasando por el adsorbedor a escala piloto, relleno con tamiz 4A. Estos resultados confirman que el tamiz 4A no retiene el metanol. Manteniendo la tecnología de separación mediante tamices moleculares, se decidió evaluar la remoción del metanol presente en el propileno, utilizando otros tamices de mayor tamaño de abertura de las “cavidades”. En el mercado hay diferentes empresas comerciales que proveen tamices moleculares para la purificación de olefinas^(24,25).

En plantas de PP similares a la evaluada en el presente estudio se utilizan tamices moleculares OG-941 y 13X de la Union Carbide y F9 de la Mitsui para la purificación del propileno^(11,25). Los tamaños promedio de las aberturas de las cavidades de estos tamices son 90, 100 y 90 nm, respectivamente. En estos tamices se podrían retener no sólo metanol, sino también otras impurezas de tamaño molecular promedio menores de 100 o 90 nm, tales como agua, CO₂, CO, H₂S y mercaptanos^(11,20).

En la Tabla 8 se presenta la composición del propileno antes y después de pasar por el adsorbedor piloto relleno con los tamices OG-941,13X y F9. Estos tamices fueron capaces de remover metanol, etano, propano, CO y CO₂ en cantidades apreciables. En el caso de metanol, la concentración en el propileno purificado fue menor de 0.5 ppm. Todos estos compuestos tienen un tamaño molecular menor que 80 nm.

La pureza del propileno sin purificar y purificado con el tamiz 4A es aproximadamente de 99.70%, mientras que al ser purificado con los tamices OG-941,13X y F9 alcanzó una pureza del 99.98%.

3.4. Pruebas de Polimerización:

En el reactor a escala piloto se realizaron pruebas de polimerización en masa de propileno a 70 °C y 40 bar, utilizando el propileno sin purificar y purificado con los tamices moleculares 4A, OG-941,13X y F9. En la Tabla 9

se muestran los resultados de estas pruebas de polimerización, en cuanto al rendimiento del catalizador de $TiCl_4$, y las propiedades del polímero obtenido: I.F, DTP, M_v , DA e I.I. Las pruebas se realizaron por triplicado.

El rendimiento obtenido del catalizador de $TiCl_4$ con el propileno sin purificar fue de 14150 kg de PP/kg de catalizador. Cuando el propileno se purificó con las tamices 4A, OG-941,13X y F9 los rendimientos obtenidos fueron de 18642, 19145, 22706 y 23034 kg de PP/kg de catalizador, respectivamente. La purificación del propileno con estos tamices, incrementó apreciablemente el rendimiento del catalizador. Con los tamices 13X y F9 se obtuvieron valores dentro del rango especificado por los licenciantes.⁽¹¹⁾

En las pruebas de polimerización utilizando propileno purificado con los tamices 13X y F9 se obtuvo un aumento de 17,8 y 19,1%, respectivamente, comparado con el rendimiento obtenido cuando el propileno se purificó con el tamiz molecular 4A. Cuando se purificó el propileno con el tamiz OG-94 e1 aumento en el rendimiento fue sólo de 8,34%.

Este incremento en el rendimiento del catalizador, observado cuando el propileno se purificó con los tamices OG-941,13X y F9 concuerda con la mayor eficiencia en la remoción de metanol encontrada con estos tamices, tal como se muestra en la Tabla 8.

El índice de fluidez (IF), la distribución de tamaño de partículas (DTP), la densidad aparente, el peso molecular viscosimétrico y el índice isotáctico no mostraron variaciones significativas en el polipropileno obtenido en las pruebas de polimerización con propileno sin purificar o purificado por adsorción con los diferentes tamices moleculares, tal como se muestra en la Tabla 9.

Tabla 8
Composición (ppm) del propileno purificado y sin purificar

Análisis (ppm)	Sin Purificar	Purificado			
		4A	OG-941	13X	F9
Metano	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Propano (%)	0,26	0,25	0,03	0,02	0,02
Propileno (%)	99,73	99,73	99,97	99,98	99,98
Metanol	2,8	2,8	< 0,50	< 0,50	< 0,50
Etano	8,2	8,2	5,0	2,0	1,80
CO	0,10	ND	ND	ND	ND
CO ₂	0,50	ND	ND	ND	ND
Isobutano	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Acetileno	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Metilacetileno	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Propadieno	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
1,3 Butadieno	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
N-Propanol	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
N-Butano	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Butenos	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Pentanos	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Pentenos	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0

Tabla 9
Rendimiento del catalizador y propiedades del polímero obtenido en las pruebas de polimerización realizadas a nivel de laboratorio

PROPILEN	Rendimient o (g PP/g Cat.)	IF (g/10 min)	DA (g/cc)	DTP (micrones)	M _v (g/mol)	I.I (%)
Sin Purificar	14.151 ± 91	11,30 ± 0,13	0,48 ± 0,01	556,67 ± 8	170.219 ± 327	97,92 ± 0,14
Purificado con Tamiz 13X	22.706 ± 495	11,61 ± 0,11	0,48 ± 0,01	559,67 ± 2	170.626 ± 345	98,49 ± 0,12
Purificado con Tamiz 4A	18.642 ± 103	11,48 ± 0,12	0,48 ± 0,01	555,00 ± 3	170.008 ± 115	98,18 ± 0,16
Purificado con Tamiz OG-941	19.145 ± 163	11,38 ± 0,09	0,48 ± 0,01	558,00 ± 3	170.507 ± 341	98,17 ± 0,04
Purificado con Tamiz F-9	23.034 ± 100	11,70 ± 0,02	0,48 ± 0,00	557,67 ± 4	170.820 ± 221	98,20 ± 0,06

Masuda y Takami ⁽²⁷⁾ estudiaron el efecto de la presencia de contaminantes en el propileno, tales como etanol, agua, y oxígeno, en las propiedades del PP producido. La polimerización se realizó en masa, utilizando TiCl₄ como catalizador. Estos autores encontraron que las propiedades finales del PP no son afectadas por la presencia de etanol, mientras que la presencia de agua u oxígeno sólo afectó el índice isotáctico, disminuyendo en un 25%.

Por otro lado, estos autores reportan que la presencia de estas impurezas afectó apreciablemente el rendimiento del catalizador de TiCl₄. Así, 12.6 ppm de etanol en el propileno, ocasionaron una reducción de 22.8% en el rendimiento.

Los resultados indican que cantidades pequeñas de etanol y metanol en el propileno afectarán la concentración de sitios activos, más no su estereoespecificidad, lo cual se manifiesta en la invariabilidad del índice de isotacticidad. Así mismo, aún cuando no se dispone de las curvas de distribución de masas molares, los resultados en

cuanto a IF y densidad parecen apuntar hacia la no modificación de los tipos de sitios catalíticos.

3.5. Selección del Tamiz Molecular:

Como se mencionó anteriormente, los tamices moleculares F9, OG9-41 y 13X mostraron ser efectivos en la remoción de metanol presente en el propileno, lo cual ocasionó un incremento en el rendimiento del catalizador. Cuando se utilizó el tamiz molecular F9 como adsorbente se encontró un rendimiento ligeramente superior respecto al 13X. Sin embargo se decidió utilizar a nivel industrial este último debido a que presenta una mayor porosidad, una menor densidad y un mayor tamaño de abertura de cavidades, tal como se muestra en la Tabla 10.

TABLA 10

Propiedades físicas de los tamices moleculares	4A	OG-941	13X	F9
Densidad (g/cm ³)	0.65	0.65	0.61	0.64
Diámetro (mm)	3.2	3.0	1.7	1.4
Longitud (mm)	10	8.0	5.5	1.9
Porosidad del gránulo	0.34	0.33	0.39	0.36
Abertura del poro (nm)	0.40	0.60	1.00	0.90
Capacidad de adsorción de H ₂ O (% peso)	22	22	21-24	22

Otra ventaja del tamiz 13X es que su despacho es directamente desde los Estados Unidos, mientras que el tamiz F9 proviene de Japón, lo cual ocasionaría un retardo en su disposición inmediata.

3.6. Modificación del Proceso:

Cuando se utiliza como adsorbente el tamiz molecular 13X, también ocurre simultáneamente la adsorción de propileno. El proveedor del tamiz 13 X recomiendan realizar una pasivación ó precarga del tamiz utilizando una corriente de nitrógeno con 5 - 10% en peso de propileno, luego de la etapa de enfriamiento durante el proceso de regeneración.^(24,25)

Esta etapa es necesaria ya que la adsorción de propileno es exotérmica, por lo tanto al pasar previamente la corriente de nitrógeno-

propileno se evita el incremento excesivo de la temperatura producido por el calor de adsorción del propileno. Las altas temperaturas pueden ocasionar una polimerización sin control del propileno, causando el taponamiento y posterior ruptura de los poros del tamiz. El propileno adsorbido en la pasivación saturará los sitios de mayor fuerza de adsorción; posteriormente, durante la etapa de purificación, tanto el propileno como las impurezas competirán por los sitios restantes. El metanol tiene un mayor momento dipolar que el propileno, lo cual favorece su adsorción en los tamices moleculares^(24,28).

En la etapa de pasivación es necesario monitorear las temperaturas de entrada y salida de la corriente de nitrógeno-propileno y la temperatura interna del lecho, ya que la pasivación se realiza hasta que la temperatura interna del lecho se iguala a la temperatura de salida de esta corriente.⁽²⁹⁾ En la planta de PP estudiada en este trabajo no se disponían de facilidades para suministrar la corriente de nitrógeno-propileno, por lo tanto fue necesario hacer modificaciones en la línea de alimentación de nitrógeno utilizado en la etapa de regeneración de los adsorbentes.

En la Figura 4 se muestra el diagrama de flujo donde se aprecia la modificación realizada para obtener la corriente de nitrógeno-propileno. La corriente de propileno se tomó de la línea de alimentación de propileno gaseoso al sistema de preparación de catalizadores y se conectó con la línea de nitrógeno. La línea existente de alimentación de propileno posee una válvula de control de flujo, la cual se utilizó para controlar el flujo de propileno alimentado a la corriente de nitrógeno.

3.6. Comportamiento de la Precarga:

Luego de realizadas las modificaciones descritas anteriormente, se procedió a rellenar el adsorbedor en espera con tamiz 13X. Después de realizar el proceso de regeneración y dejar que el lecho alcanzara una temperatura aproximada de 40 °C, se procedió con la etapa de precarga. En la Tabla 11 se muestran las condiciones de las corrientes de nitrógeno y propileno utilizadas en esta etapa. El tiempo total de la precarga fue de 90 min y la corriente nitrógeno-propileno contenía 7.5 % p/p de propileno.

Durante la precarga, se registró la temperatura interna del lecho, En la Figura 5 se muestra la variación de está temperatura y del flujo de propileno en función del tiempo. El flujo de propileno se incrementó de 0 a 22 Nm³/h en 15 min, luego, se mantuvo constante. Inicialmente la temperatura se mantuvo durante 15 min a 45 °C. Posteriormente, incrementó lentamente hasta 55 °C

y después de 50 min, se elevó rápidamente hasta 95 °C, donde se mantuvo constante por 20 minutos.

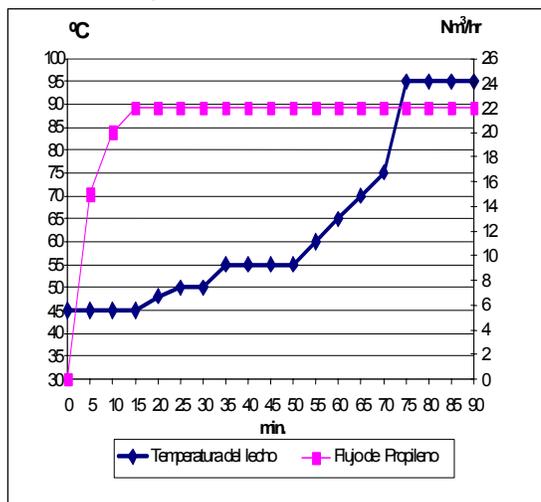


Figura 5. Comportamiento de la temperatura interna del lecho en la etapa de Precarga

El aumento de temperatura registrado durante la etapa de precarga (95°C) indica que a pesar de ser la adsorción un proceso físico, el calor de adsorción generado por el propileno es tan alto que puede ocasionar rompimiento de los poros del tamiz molecular 13X, por lo cual se hace necesario incorporar el propileno lentamente y luego, cuando aparece la presencia de algún contaminante con mayor polaridad que el propileno, éste es desplazado a pesar de tener un tamaño molecular menor.

3.7. Prueba industrial con el tamiz 13X como adsorbente.

Realizada la etapa de precarga se llevó a cabo la polimerización en la planta en estudio para la producción de PP de un grado comercial que tiene índice de fluidez ó M_v , similar al obtenido en el reactor piloto. En la Tabla 12 se reportan el rendimiento y las propiedades físicas del PP producido comparado con el PP obtenido cuando el propileno fue purificado con el tamiz 4A. Los valores reportados en esta tabla corresponden a promedios obtenidos en dos meses de producción.

Al purificar el propileno con el tamiz 4A, el rendimiento del catalizador de $TiCl_4$ fue de 16.920 kg PP/kg $TiCl_4$, mientras que al purificar el propileno con el tamiz 13X se alcanzó un rendimiento de 18.647 kg PP/kg $TiCl_4$, lo cual representa un aumento de 10%. En cuanto a las propiedades del producto final no se observó ninguna variación significativa para el I.F, M_v , DA y DTP.

Tabla 11
Condiciones de Operación en la etapa de pasivación

Parámetros	Nitrógeno	Propileno
Flujo	400 Nm ³ /hr (500 kg/hr).	40,54 kg/hr (21,62 Nm ³ /hr).
Temperatura (°C)	35	40
Presión (bar)	7.0	21.0

Tabla 12
Rendimiento y propiedades del polímero obtenido en las pruebas a nivel de planta con Tamiz 13X vs 4A

	Rendimien to	IF	DENSIDA D	DTP	PESO MOLECULA	INDICE ISOTACTIC O
PROPILEN O PURIFICAD O	(kg PP/ kg TiCl ₄)	(g/1 0 min)	(g/cc) APARENT E	(microne s)	(g/mol)	(%)
4A.	16.920	11.3 0	0,44	561	171.525	98,01
13X	18.647	11,4 0	0,44	560	172.952	97,90

CONCLUSIONES

- La actividad del catalizador fue superior cuando el propileno se purificó con los tamices 13X y F9.
- El propileno purificado con los tamices moleculares 13X y F9 presentaron el mayor rendimiento del catalizador a nivel de laboratorio. Sin embargo la implementación industrial del uso del tamiz 13X muestra ventajas con respecto al F9.

- Se confirmó el efecto del metanol sobre la actividad del sistema catalítico. A las concentraciones estudiadas la presencia de este contaminante no influyó sobre las propiedades del producto final.
- La sustitución del tamiz molecular 4A por el 13X en la planta, incrementó aproximadamente en 10% el rendimiento del catalizador principal.

BIBLIOGRAFIA:

1. Alvarez, E., "Influencia de la incorporación de cargas sobre las propiedades finales del polipropileno", Trabajo final de grado en Ingeniería de Materiales, Coordinación de Ingeniería de Materiales, U.S.B., Sartenejas 1992.
2. Tzoganakis, C., Dickson, S y Budman, H., "Reactive extrusion of polypropylene with pulsed peroxide addition: process and control aspects", Rev.Ind.Chem.Res, pp.36,1067-1075, 1997.
3. Billmeyer, F., "Ciencia de los polímeros", Editorial Reverté, España, pp.392-394, 1978.
4. Odian, G., "Principios de Polimerización". Mc Graw-Hill Book Company. New York 1970.
5. Brydson, J.A., "Materiales Plásticos". Instituto de Plásticos y Caucho. España.1977.
6. Inkrott, K., Scinta, J., Smith, P., "Polyolefin Catalyst Manufacturing", Oil & Gas Journal, pp. 16, October 1989.
7. Meyers, R. A., Handbook of Chemical Production Processes, @ copyright 1986.
8. González, E., "La Catálisis Coordinativa en la Polimerización de Olefinas, Catálisis Ziegler-Natta". El Tablazo, 1991.
9. Boor, J., "Ziegler-Natta Catalysis and Polymerization". (Ed) New York, Academic Press. 1979.
10. Tait, P. y Watkigs, N., "Monoalkene Polymerization Mechanisms", Comprehensive Polymer Science, p 533-573, 1987.
11. Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. Vpp Project Polypropylene Plant Design Basic. Volumen I.
12. Smith, D. I. "Applications for Selective Adsorbents in Polyethylene and Polypropylene Production, Alcoa Separations Technology, Inc, Warrendale, Pennsylvania. 1990.
13. Reid, J. A. y McPhaul, D. R.. "Control Contaminants in Olefin Feedstocks and Products Part 1, Hydrocarbon Processing, pp. 45-47, 1996.

14. Hydrocarbon Processing. Petrochemical Processes'97, Vol. 76, N°3, pp.155-156, 1997
15. Ralph, T., Yang. "Gas Separation by Adsorption Processes". New York. 1978.
16. Hahn, A., Chaptal, A., Sialelli, J., Hydrocarbon Processing, February, pp. 91-92, 1997.
17. Richman, P., Ultra-Purification with Molecular Sieves in Polyethylene and Polypropylene Plants. Union Carbide Corporation. Molecular Sieve Department.
18. Collins, J.J., The Lub/Equilibrium Section Concept for fixed-bed adsorption. Union Carbide Corporation. New York. August 1988.
19. Ralph, T., Yang, Gas Separation by Adsorption Processes, New York, 1985.
20. Giannetto, G. Y col, "Zeolitas Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales pp.41-49, 2000.
21. Ross, S. y Olivier, J.P., Physical Adsorption, New York, Interscience. 1964.
22. Grace, W.R. y col., Davison Molecular Sieve, "Introduction to Molecular Sieve". New York 1972.
23. Weast, R. C. y col. "CRC Handbook of Chemistry and Physics". 62nd Edition. Florida. 1982.
24. McNichol, J., Naiser, R., "The use of new and improved High Performance Molecular Sieve Adsorption to Dehydrate and Purify Refinery and Petrochemical Process Streams". Eastern Canada Chem Fair. Octubre 1996.
25. Edgeworth J., R., y Wooldridge T., M., "Pilot Plant, Models and Scale-up Methods in Chemical Engineering". Mc Graw Hill Book Company New York. 1957.
26. Vethencourt C., A., "Desarrollo de Nuevos Métodos para la Caracterización de Resinas en Polipropileno de Venezuela S.A.", Informe final de cursos en cooperación, Coordinación de Ingeniería de Materiales, U.S.B., Sartenejas. 2000.
27. Masuda, T. y Takami, Y., Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, vol. 15. 1977.
28. Bruce E., R.. "Olefin/Paraffin Separation Technology": A Review. Industries Engineering Chemical Research, pp. 32, 2208-2212, 1993
29. Union Carbide Corporation. Precautions and Safe Practices for Handling Molecular Sieves in Process Units. New York 1988.