

1 9 7 5

INGENIERO QUIMICO

JUAN GOMEZ PEREZ

TESIS PROFESIONAL

“PROCESOS E INNOVACIONES TECNOLOGICAS EN
LA FABRICACION DEL POLIETILENO”

FACULTAD DE QUIMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

LAB. Tesis
IDB 1975
FECHA
PROC H.C. ~~136~~ 136



QUIMICA

PRESIDENTE PROF. JULIO TERAN ZAVALAETA

VOCAL " FERNANDO ITURBE HERMANN

SECRETARIO " ANTONIO FRIAS MENDOZA

1er. SUPLENTE " CESAR GARCIA FRANCO

2do. SUPLENTE " MARGARITA GONZALEZ TERAN

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: FACULTAD DE QUIMICA Y BIBLIOTECA
DE LAS OFICINAS GENERALES DE --
PETROLEOS MEXICANOS.

JUAN GOMEZ PEREZ
SUSTENTANTE

ING. ANTONIO FRIAS MENDOZA
ASESOR

DEDICO ESTE TRABAJO A MIS PADRES,
QUE EN LOS MOMENTOS MAS CRITICOS-
DE MIS ESTUDIOS ME INFUNDIERON --
CONFIANZA Y ME ANIMARON A SEGUIR-
ADELANTE.

TAMBIEN AGRADEZCO GENEROSAMENTE -
A MIS HERMANOS, PRIMOS Y TIOS, --
ASI COMO A TODAS AQUELLAS PERSONAS
QUE SIEMPRE TUVIERON CONFIAN-
ZA EN MI, EL APOYO MORAL Y SUS --
CONSEJOS.

PROCESOS E INNOVACIONES TECNOLOGICAS EN LA FABRICACION DEL
POLLETILENO.

CAPITULOS

a).- Introducción.	7
b).- Generalidades	12
c).- Descripción de procesos existentes.	17
d).- Factores limitantes	64
e).- Innovaciones tecnológicas	94
f).- Historia de las capacidades y costos de los procesos. .118	
g).- Resumen.	124
h).- Bibliografía	133

a).- Introducción.

Desde tiempos muy remotos, la "Historia del Hombre" - se ha desarrollado de tal forma que en ella se han registrado aspectos importantes referentes a las condiciones étnicas, políticas, sociales, económicas, tecnológicas - etc. Todo este material histórico comprende el ámbito del desarrollo tecnológico alcanzado; esto quiere decir, que el grado de civilización técnica es tan importante que de ella se deducen todos los demás aspectos históricos. La civilización de los pueblos se mide por la cantidad y perfección de sus conocimientos técnicos. Es así como la "Historia del Hombre" se divide en varias etapas. Empezó (desde el punto de vista técnico) en la edad de piedra, - atravesó por la edad de cobre y del bronce hasta llegar a la edad del hierro y de las aleaciones. Esta última etapa, debe considerarse hoy en día con mucho cuidado, porque si bien el hierro y sus aleaciones son materiales muy útiles, no son los únicos. Hoy en día existen otros materiales que aventajan en utilidad aunque no lo sustituyen, al hierro y sus aleaciones; son los plásticos. Estamos -- por entrar en la edad de los plásticos. La palabra "plásticos" encierra una amplia variedad de materiales así llama mos, lo que implica a su vez una gran diversidad de -- técnicas de elaboración. Esto último será lo que nos ocupará mas adelante y en específico para un plástico en particular.

La razón que justifica la edad de los plásticos la encontramos en las cifras probables calculadas para el año 2000 por la Oficina Central de Estadística del Gobierno Holandés que figuran en la tabla 1. Según la misma, - los dos materiales básicos del consumo mundial serán el - acero y los plásticos, los que pasarán, respectivamente - de un consumo per cápita de 138 Kg/año en 1966 a 321Kg/año para el año 2000; y de 4.7 Kg/año en 1966 a 243 Kg/año - para el año 2000. Prácticamente para el año 2000 habrá - terminado la era del acero y entraremos en la de los ---

plásticos; acero de 18 litros/año-habitante a 41 ----
litros/año- habitante; plásticos de 4.2 litros/año-habi--
tante a 212 litros/año-habitante. (véase la tabla 1).

TABLA DE CONSUMOS PROBABLES DE MATERIALES EN EL AÑO 2000

	AÑO.					
	1966	1970	1980	1985	1990	2000
Población (en miles de millones)	3.4	3.7	4.6	5.0	5.6	7.0
Hierro:						
Millones de toneladas	489	500	900	1130	1400	2250
Kg/persona	138	151	196	226	250	321
Millones de metros cúbicos.						
	60	72	115	145	179	287
Litros/persona	18	19	25	29	32	41
Plásticos:						
Millones de toneladas	16	27	105	240	420	1700
Kg/persona	4.7	7.3	23	48	75	243
Millones de metros cúbicos.						
	14.2	23.4	91	205	365	1480
Litros/persona	4.2	6.3	20	41	65	212

P. Waganoff Nicolás: "Transformación de los plásticos". -
Mitre, Buenos Aires, 1969, Pg 15.

El extraordinario aumento del consumo estimado de los materiales plásticos, se basa no solo en el empleo de los tipos que actualmente se conocen, sino en las previsiones que los científicos han formulado respecto a la creación de nuevos productos sintéticos, capaces de soportar altas temperaturas, adquirir y mantener un buen filo y soportar esfuerzos que se aproximen a los del acero, manteniendo siempre la mayor facilidad de elaboración por moldeo, extrusión, etc., aparte de una apreciable diferencia de -- costo a su favor.

En los últimos años la industrialización de los ---
plásticos ha tenido un extraordinario desarrollo. En co-
rrespondencia con ello, nació una abundante literatura -
que ha tocado temas muy, variados, pero que, a pesar de -
eso no abarca todo lo relacionado con la nueva industria;
es más, la creciente información se hace cada vez menos -
concreta y por tanto más difusa; muchas cuestiones quedan
todavía confusas ó sin explicar, y no pueden satisfacer a
los que se dedican al estudio de la misma (industrializa-
ción de los plásticos) o desean ampliar sus conocimientos
en la materia.

La vasta industrialización de nuevos materiales de -
diversa índole provocará un gran consumo de resinas sinté-
ticas. Debido a ello se cristalizará la síntesis de polí-
meros completamente nuevos y nacerán nuevos métodos de ob-
tención de distintos polímeros de cualidades preestableci-
das.

La mecano-química de los polímeros de alto grado, a--
bre grandes posibilidades en la síntesis de materiales po-
limerizados de cualidades físico-mecánicas y químicas me-
joradas. No es menos prometedora la aplicación del ultra-
sonido y al empleo de nuevos catalizadores en la fabrica-
ción de los plásticos poseedores de cualidades requeri---
das.

Este trabajo no tiene por objetivo relacionar la --
"Historia Universal" con la "Tecnología de los Plásticos"
pero si de mostrar en forma concisa el desarrollo de uno_
de esos polímeros, específicamente el polietileno. Esto es
recoger toda la información más útil e importante referen-
te a éste plástico y contribuir con esto a concretar, por
lo menos un poco, la información tan dispersa. Tiene a su_
vez, la intención de ayudar por lo menos bibliográficamen-
te, en posteriores investigaciones relacionadas con el po-
lietileno. Este tipo de trabajos se hace necesario que -

existan, no solo para el polietileno, sino para todos y cada uno de los plásticos y en general de cualquier sustancia dado que el avance tecnológico reporta continuos progresos, y se hace casi imposible manejarlos, a la vez que conocerlos.

Por otro lado, este trabajo pretende mostrar en cierta forma, los aspectos más importantes sobre la tecnología de fabricación del polietileno, esperando con esto, mostrar una idea completa aunque muy general de esta tecnología específica, para quienes sólo pretendían leer este trabajo a manera de información; pero para quienes deseen hacer un estudio más serio y completo del tema, también se adjunta una bibliografía que posiblemente pudiera resultar de utilidad. Si este trabajo, a juicio de crítica, cumple con los objetivos antes mencionados, entonces el esfuerzo aportado habrá sido valioso.

q)

Se han tratado de describir objetivamente los procesos de fabricación del polietileno en función de sus condiciones de operación, e ilustrados con el correspondiente diagrama de flujo. Estos procesos se han dividido en dos tipos: de alta presión y de baja presión. Posteriormente se hace mención de los factores (presión, temperatura, capacidad, concentración de catalizador etc.) que afectan limitativamente los procesos; esto es, una explicación del porqué de las condiciones de operación de los procesos de la manufactura del polietileno. Se incluye además un análisis breve de las principales innovaciones tecnológicas que han sufrido los procesos. Tomando como base el proceso original. Se ha creído conveniente también mostrar graficamente ----- en el inciso, historia de las capacidades y costos de los procesos ----- la evolución de la capacidad de producción del polietileno así como un estudio de costos de los procesos. Estos dos últimos estudios, están basados en datos proporcionados por revistas especializadas principalmente, "Chemical --

"Engineering" e "Hydrocarbon Processing" que de ninguna -
manera marcan la tendencia de evolución, pero si por lo -
menos muestran una idea de esta tendencia. Al final se -
incluye un resumen a manera de conclusión en el cual se -
trata de redondear el tema. Por último aparece una bibliog -
rafía que espera servir en alguna futura investigación.

b).- Generalidades.-

Aunque desde hace muchos años se conocen polímeros del etileno líquidos y de bajo peso molecular, por lo general producidos a temperaturas elevadas. El primer gran polímero del etileno fué producido en Inglaterra, en 1933 por la Imperial Chemical Industries (ICI), durante un programa de investigaciones relacionadas con el efecto de presiones superiores a 1000 atm sobre las reacciones químicas. Los primeros experimentos se hicieron en pequeñas autoclaves y por partidas, pero pronto se comprendió que la fabricación en gran escala solo sería económica si pudiera idearse un procedimiento continuo. La producción continua en el laboratorio se inició en 1937; en 1938 se puso en marcha una planta piloto. Por entonces se había comprendido ya la utilidad del polietileno como aislante para cables, y a fines de 1938 se hizo un trozo experimental de cable submarino. La producción comercial en gran escala empezó en Inglaterra en 1939; la mayor parte del producto obtenido se empleó en cables de alta frecuencia destinados a equipos de radar. En los Estados Unidos se hizo un trozo experimental de cable telefónico de varios canales con polietileno importado de Inglaterra en 1940, y la producción en gran escala del polímero empezó en 1943. En Alemania se empezó a hacer alguna producción en 1942. Además de la producción que continúa en estos tres países, se han construido fábricas en Canadá, en Italia y se ha formado una compañía para fabricar polietileno en Francia; actualmente se fabrica polietileno en casi todo el mundo (Japón, Brasil, México, Holanda etc). (2) (42).

El polietileno se vende en Inglaterra con el nombre comercial de "Alkathene"; en los Estados Unidos se llama "Alathon" y Bakelita polietilénica; y en Alemania se vende con el nombre de Lupolen. La palabra genérica politeno se usa en Inglaterra y en los Estados Unidos para designar grandes polímeros sólidos de etileno. No se dispone -

de cifras exactas de producción, pero se estima que ha aumentado lentamente en un principio y posteriormente en forma moderada; en el transcurso del trabajo se irán algunos datos económicos.

Esta breve historia, inicia una tecnología nueva que en el panorama de los plásticos corresponde al polietileno. El desarrollo de diversos procesos para la fabricación de variados tipos del mismo polímero, abre muchas perspectivas de producción y aplicación para este plástico.

Si estamos hablando de plásticos o materias sintéticas o artificiales, es necesario saber en principio qué son los plásticos y a qué se debe esta denominación.

El nombre de materias sintéticas o artificiales, es una traducción literal de la palabra alemana Kunststoffe, traducida normalmente como plástico o resina sintética. Se puede pensar que estas materias sintéticas están fabricadas artificialmente al contrario de las naturales, lo cual no corresponde siempre a la realidad, pues algunas de ellas provienen de la transformación de sustancias naturales, como se detalla a continuación que sufren una evolución análoga por ejemplo, el acero, el cual mediante procesos químicos apropiados, partiendo del mineral de hierro (materia natural) llega a ser un material de gran valor. Otros plásticos son fabricados por vía puramente sintética, aún cuando las sustancias de partida existan también en la naturaleza; sin embargo, entre unos y otros no hay ninguna relación apreciable.

La denominación de materias sintéticas o artificiales, se ha generalizado en los países de habla germánica y en algunos otros, convirtiéndose en definición de un nuevo grupo de materiales, pero no teniendo ya en absoluto ninguna relación con la idea de artificial o substitutivo. A fin de evitar que dicha denominación se interprete en sen

tido incorrecto, se intentó hace algunos años introducir la expresión "plaste", análoga a la palabra "inglé--sa"; "plastics", en la palabra francesa "matieres plas--tiques (*) y en otras de origen similar. Como razón de esta última designación se señala en un proyecto del "Comité Alemán de Normas Técnicas de Plásticos", que estas -- sustancias por lo general se han hecho moldeables plásticamente o han sido moldeadas en estado plástico durante su elaboración, bajo determinadas condiciones. No obstante esta definición, no debe ser considerada característica de los plásticos ya que también podría aplicarse a materiales metálicos. También se utiliza mucho hoy en día la palabra plástico, con miras a una clasificación científica más exacta y en términos compuestos como duroplásticos. plásticos termoestables, termoplásticos etc.

Los materiales plásticos pueden dividirse en:

- a).- Los derivados directamente de sustancias vegetales (la celulosa) o animales (la caseína).
- b).- Las resinas sintéticas termo endurecidas obtenidas como derivados de especies químicas definidas, de moléculas complejas.
- c).- Las resinas sintéticas termoplásticas obtenidas por polimerización de moléculas simples (polietileno).

El átomo de carbono es uno de los pocos que se unen consigo mismo, pudiendo formar cadenas y anillos. Hay por ello un número muy elevado de combinaciones orgánicas que pasa ahora del medio millón. Pues bien, si se reúnen mediante reacciones apropiadas muchas unidades moleculares (grupos atómicos), se forman las llamadas macromoléculas o moléculas de gran tamaño que contienen un número de átomos del orden de 10^3 a 10^6 o mayor.

Los plásticos son sustancias macromoleculares de este tipo, constituidos por moléculas gigantes, originadas a -- (*) Tecnología de Plásticos para ingenieros, Von Meysen -- burg; Urmo, 1967, pg 13.

su vez por multitud de pequeñas partículas (unidades moleculares), por eso también se las denominan altos polímeros del griego: *TOLOS* = muchos y *MEGOS* = partículas, que equivale a decir con muchísimas partes pequeñas. Polímero tiene así el sentido general de combinación de muchas partículas y polimerización, la reacción de formación de las macromoléculas. En contraposición al producto de reacción polímero, se denomina monómero del griego *MONOS* = solo, al material inicial antes de reaccionar.

Las numerosas partículas o unidades estructurales de la macromolécula constan de varios átomos, según el tipo de material inicial o monómero. En el caso más simple se une una unidad detrás de otra como los eslabones de una cadena; en este caso se habla de moléculas filiformes o también de sustancias de constitución lineal; este es precisamente el caso del polímero que nos interesa; el polietileno, cuyas unidades monómeras están representadas por moléculas de etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$).

Ahora bien, hay muchas técnicas de fabricación de polímeros y todas ellas en atención a las cualidades que se desea comunicar a los polímeros; algunas de estas son: - a).- Termo-resistencia unida a las cualidades mecánicas - así como la absoluta transparencia; ello se requiere, entre nada, por la vitrificación y la hermetización de muchas piezas de la estructura de aviones de alta velocidad cohetes dirigidos, etc.

b).- Resistencia al frío que permita conservar la solidez y la elasticidad aún a temperaturas muy bajas; lo que es importante para las gomas de las ruedas, artículos de goma en general, cubiertas de protección, etc.

Los métodos de fabricación de polietileno atienden a las propiedades de este en la medida de sus posibilidades pero en general todos están de acuerdo en que los nuevos materiales polietilénicos hacen ser de alta solidez, es-

tales químicamente, resistentes a los líquidos orgáni-
cos, poseer cualidades aislantes de calor y de sonido y
deben ser resistentes a la luz y al descolora. Veamos pues
el interior de la tecnología de fabricación del polietile-
no, que se pretende exponer en este trabajo.

c.) Descripción de procesos existentes.

El uso creciente de polímeros se pone de manifiesto no solamente por la entrada de muchas nuevas compañías en su manufactura, sino también por el alcance del estudio en busca de nuevos procesos de producción y de las investigaciones, en su aspecto fundamental, teórico y aplicado.

Un resultado lógico de la intensa competencia engendrada por el aumento de producción del polietileno, a sido la investigación de más datos fundamentales acerca de este polímero, y la producción de varios tipos con propiedades diversas. Al mismo tiempo, se han realizado estudios intensos sobre métodos de polimerización diferentes del proceso descubierto en 1933 por Fawcett y sus colaboradores. Las diversas combinaciones de las variables del proceso, hacen posibles la producción de diferentes tipos de polietileno. Así, los polímeros de etileno fabricados por el proceso Phillips se conocen como Marlex 50 (Phillips), Grex (W.R. Grace) y Fortiflex (Celanese); los fabricados por el proceso Ziegler se conocen por los nombres de Super Dylan (Koppers), Hi-Fax (Hércules) y Hostalen (Hoechst, de Alemania). En cuanto a polímeros de densidad media, reciben nombres como Alkathene HD con el cual se designa el producto que ofrece I.C.I.; Dupont conserva el nombre de Alathon, con números para los tipos específicos (por ejemplo, 34 y 37); Bakelite tiene un producto de nombre DND-0400, y Spencer con otro llamado Poly-Eth Hi-D.

Básicamente, los procesos existentes se dividen en dos partes, procesos de alta y baja presión. En este mismo orden se darán a continuación.

La materia prima es el etileno como punto de partida -

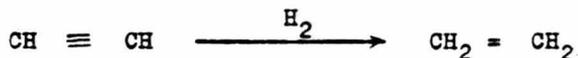
para la producción de la resina.

El etileno es un gas a temperatura y presión normal. La preparación del polietileno exige una materia prima de extraordinaria pureza. Se obtiene etileno muy puro haciendo pasar vapores de alcohol etílico puro sobre aluminio a una temperatura entre 350 y 400 °C.

El alcohol se descompone claramente en etileno y agua:



Industrialmente es más importante el procedimiento de pirólisis (Cracking) del petróleo, del que merced a procesos de purificación, se llega a obtener etileno con 99.9% de pureza. El etileno se puede obtener también por hidrogenación catalítica del acetileno.



PROCESOS DE ALTA PRESION.

Proceso ICI (Imperial Chemical Industries) de alta presión.

Es un proceso para la manufactura continua de polietileno sólido. Como materia prima se usa etileno gaseoso de 90 a 95 % de pureza.

Descripción.- En la manufactura de polietileno se requiere de etileno de alta pureza, y el primer paso es purificar el etileno proveniente de la planta.

La primera columna de purificación es un metanizador - cuyo producto del domo consistiendo de metano y etileno, - se recircula a la planta de etileno, y los fondos a una segunda torre, de donde se obtiene entre 99.8 y 99.9 % de etileno por el domo, y los fondos nuevamente se recirculan a la planta de etileno. Estas torres, aproximadamente tienen 70 pies la primera y 120 pies la segunda; trabajan a 400 o 500 psi.

Existen tres formas de polimerización para este mismo proceso.

1.- Polimerización en masa.- En este proceso la operación se efectua a una presión aproximadamente de 22 000 psi. A la carga de etileno se le adiciona 0.1% en peso (600 ppm) de oxígeno, el cual sirve como catalizador. La mezcla se comprime a la presión de operación, y se calienta a 375 °F y se alimenta a un reactor tubular de acero inoxidable. Una vez iniciada la reacción, esta procede rápidamente y aproximadamente el 25% del etileno alimentado, se convierte -

en polímero de alto peso molecular. En términos generales, cuando una planta de este tipo opera a capacidad normal, se generan más de 1.8 millones de BTU/hora, por lo tanto, la eliminación de calor es muy importante y debe ser cuidadosamente controlada, no solo en este proceso sino en todos aquellos que fabrican polietileno.

Un descontrol de temperatura provocará la descomposición del etileno hasta carbón e hidrógeno y posiblemente explota. Esta es la razón por la que se deben observar medidas especiales para mantener las condiciones isotérmicas esenciales de 375° F.

El efluente del reactor pasa a un tanque separador, en el cual, el etileno no convertido se separa y recircula hacia la línea de alimentación que se encuentra antes del compresor de carga gaseosa. Este etileno no contiene trazas de oxígeno, que aún, cuando sirve como catalizador o iniciador se consume de todos modos en la reacción.

El líquido del separador es una solución lechosa de polietileno de una viscosidad parecida a la de la miel. Esta mezcla se enfría rápidamente y solidifica aproximadamente a 230° F. En la etapa final del proceso se corta a uniformidad, se almacena y se empaqueta para su distribución.

2.- Polimerización por solvente compuesto.- Este proceso opera a una presión aproximada de 14700 psi. Se emplea un hidrocarburo aromático como solvente, con el objeto de mantener la solubilidad del polímero en la zona de reacción y de esa manera, poder remover con facilidad el polímero formado, ya que es atacado por cadenas pequeñas de polímero que pueden dar como resultado encadenamiento cruzados, lo cual afecta las propiedades físicas y químicas del

polímero.

Una mezcla de etileno fresco y recirculado con aproximadamente 20 ppm de oxígeno como catalizador, se disuelve en una mezcla de agua-benceno a 375°F. La proporción en peso más apropiada de la mezcla para ser usada como alimentación, es 1.0: 1.0: 1.5, etileno: benceno: agua respectivamente. El agua debe contener 100 p.p.m. de oxígeno.

La carga se alimenta a un reactor tubular de acero inoxidable, y durante el curso de la reacción se inyecta agua adicional con el objeto de mantener constante la concentración de catalizador dentro del reactor.

Aproximadamente el 17% del etileno alimentado se convierte en polímero. También se hace necesario que se mantengan las condiciones isotérmicas de 375 °F. El producto del reactor pasa al separador donde el etileno no convertido se separa y recircula a la línea de alimentación del reactor. El líquido consistiendo de polímero, benceno y agua, se envía a una unidad de destilación donde el benceno y el agua se separan conjuntamente del polímero.

3.- Polimerización por solvente único de agua.- En este proceso se sigue el mismo procedimiento anterior, pero se inyecta en diferentes puntos, y a lo largo de todo el reactor, una mezcla de agua, e iniciador con el objeto de aumentar la conversión de etileno a su paso por todo el reactor. La vida media de estos iniciadores normalmente usados es baja por lo que se necesita adicionarlos constantemente. Estos iniciadores son generalmente de tipo peróxido y ejemplos de ellos son, el peróxido de benzoilo ($C_6H_5CO-O-OH$) y el peróxido de dterbutilo $(CH_3)_3C-O-O-C(CH_3)_3$. Estrictamente hablando, el oxígeno no es propiamente un cataliza--

lor en los anteriores procesos sino más bien un iniciador ya que este se consume en la reacción al igual que los peróxidos. También se pueden usar como iniciadores metales alcalinos.

El polímero separado se maneja como se describió anteriormente en el proceso de polimerización en masa.

En estos procesos el producto polimérico obtenido -- así, tiene un peso molecular que fluctua entre 18,000 y - 30,000; tiene una densidad baja de aproximadamente 0.92 - g/c.c. (2,3,4,5,6,7,15,25,35,50,51)

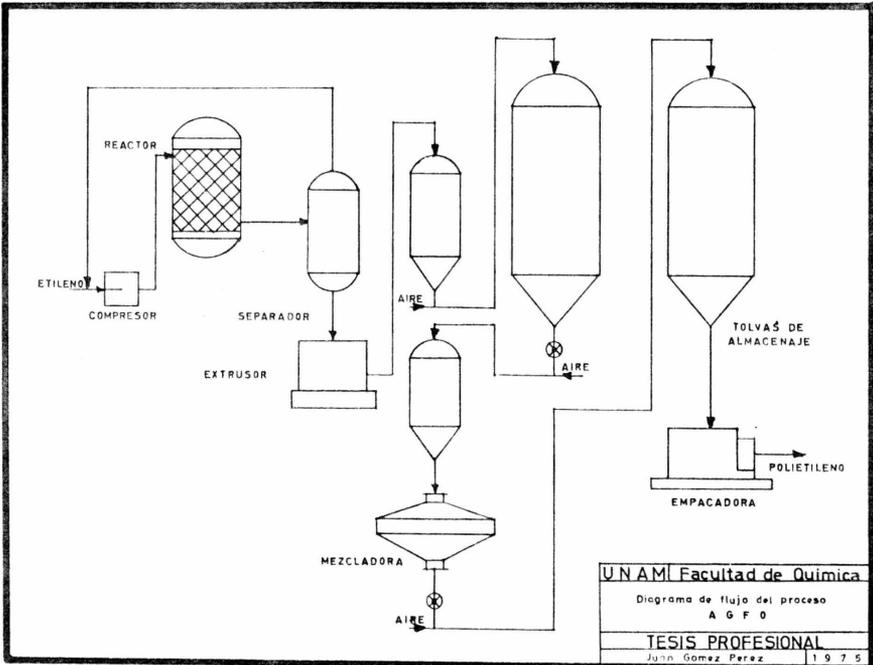
PROCESO (AGFO)- SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC.

Es un proceso para la manufactura a alta presión de polietileno sólido. Se emplea etileno gaseoso de alta pureza (99%).

Descripción.- La alimentación de etileno purificado se mezcla con el catalizador, que posiblemente sea oxígeno, y con una corriente de recirculación proveniente de los separadores de polímero; esta alimentación se comprime a muy alta presión, aproximadamente de 22 000 psi, con enfriamiento intermedio y final. Esta corriente se carga continuamente a un reactor tubular, donde se ejerce un cuidadoso control de temperatura (desconocida), mediante circulación de agua a alta presión por el interior de la camisa del reactor. La mezcla de etileno y polímero fundido (posiblemente a 300 °F), se pasa a través de un separador donde el gas no convertido se separa y recircula posteriormente. Para eliminar del sistema los inertes presentes en la alimentación, se toma una pequeña corriente derivada de la recirculación. Esta se regresa a la unidad de purificación de etileno, que suministra la alimentación del proceso.

El polímero fundido en el separador de baja presión (posiblemente entre 15 y 250 psig), se alimenta directamente a un extrusor el cual le da uniformidad al producto (se enfría posiblemente a 123 °F). El extrusor tiene una unidad de cortado, que reduce el polímero a gránulos.

La capacidad de la línea de producción se fija por las características del proceso. Se pueden alcanzar capacidades altas por instalación de líneas paralelas de producción.



La sección de acabado es muy flexible en el diseño, y su naturaleza depende de la distribución deseada del producto. En general, se pueden incluir extrusores de refinación mezcladoras y tolvas de distribución. El polietileno granulado se transporta de una unidad a otra por medio de un sistema, de transporte de aire operado a control remoto. También se pueden incluir, agitamentos de pigmentación como parte de la insulación total. El producto al final se envasa y se distribuye directamente.

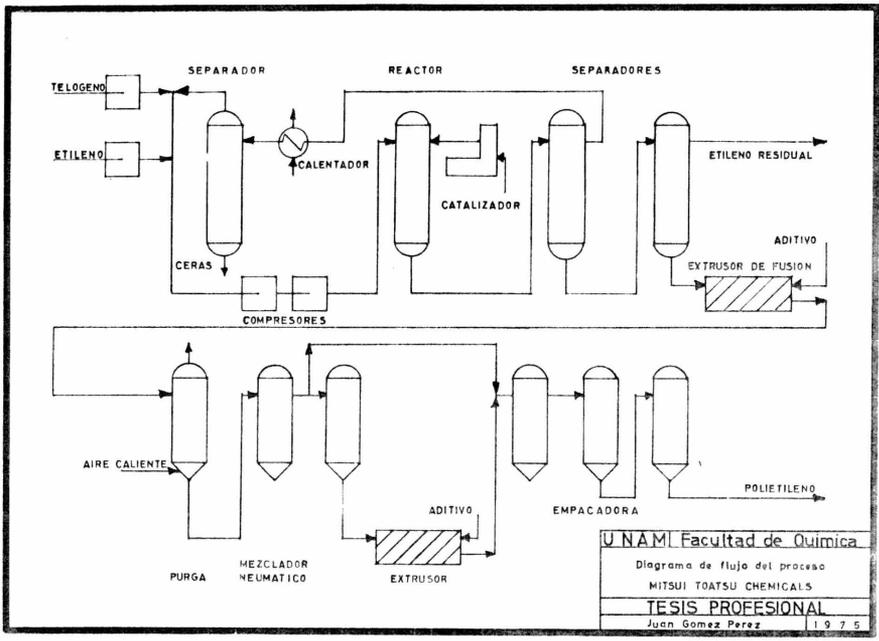
(40)

Proceso Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.

Es un proceso para producir polietileno sólido a partir de etileno de grado polímero a temperaturas y presiones elevadas, usando una autoclave simple de gran capacidad.

Descripción.- El etileno de alta presión, a 284 psi, junto con un telógeno, un catalizador y una solución de peróxido, pasan a través de una serie de compresores para elevar la presión de la mezcla entre 21300 y 35500 psi; así se alimenta a un autoclave equipado con sistema de agitación, en el cual procede la reacción a una temperatura entre 320 y 470 °F. La reacción es extremadamente exotérmica y el calor se disipa con alimentación de etileno frío; está es la forma de conservar constante la temperatura de reacción. Una falla en el control de temperatura en el momento de la polimerización, causaría una explosión por la descomposición del etileno hasta carbón y metano; dicha descomposición es también exotérmica.

El efluente del reactor pasa a un separador de expansión, donde se reduce la presión hasta aproximadamente 2130 y 4250 psi; el producto del domo es etileno que se recircula a un purificador y posteriormente se alimenta nuevamente. Los fondos se envían a otro separador en donde el producto del domo es etileno que se manda a la planta de purificación, y el polímero separado se alimenta a un extrusor de fusión donde se le agregan aditivos. Este polímero se manda a una tolva de carga y mediante aire caliente se alimenta a un mezclador neumático. El efluente proveniente del mezclador, se divide en dos corrientes una de ellas se envía a un extrusor compuesto donde recibe algunos aditivos; esta corriente se vuelve a unir con la anterior; la corriente resultante se envía a una tol-



UNAM Facultad de Química	
Diagrama de flujo del proceso	
MITSUI TOATSU CHEMICALS	
TESIS PROFESIONAL	
Juan Gomez Perez	1975

va posteriormente se envasa.

Se pueden producir diversos tipos de polietileno adaptando adecuadamente las condiciones del reactor como son presión y temperatura, y también la composición y cantidad de telógenos (mezcla de hidrocarburos ligeros) en la alimentación.

El catalizador que se usa es de tipo peróxido, y los más comunes son: peróxido de diterbutilo, perbenzoato de terbutilo o peróxido de decanoilo.

La conversión de etileno a polímero en este proceso es de alrededor de 20% o más. (47)

PROCESOS DE BAJA PRESION

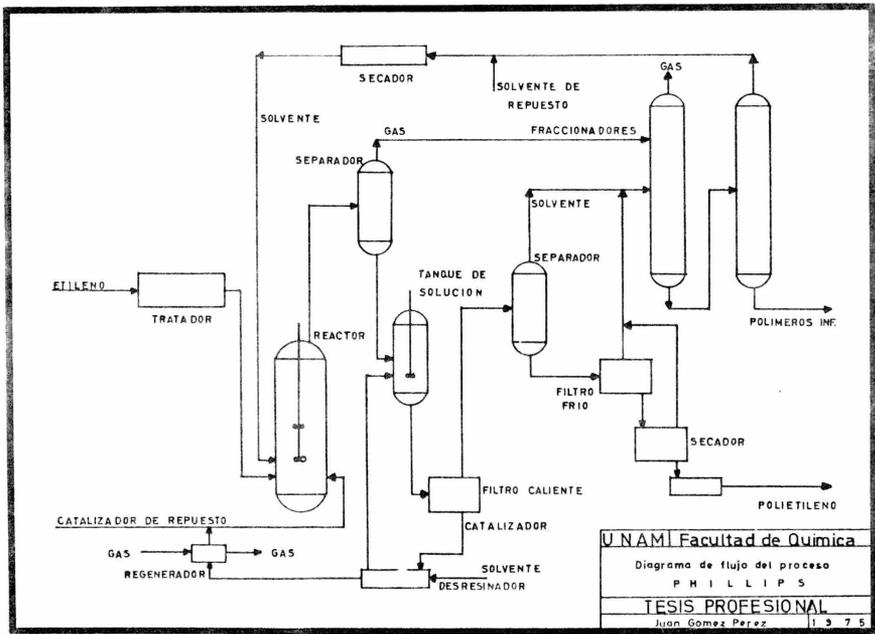
Proceso Phillips de baja presión.

Es un proceso que se efectúa a relativamente baja presión y se usa para la producción continua de polietileno sólido. En esta manufactura, se usa etileno gaseoso de más de 90% de pureza.

Descripción.- En este proceso de baja presión (relativamente), el etileno se disuelve en un solvente apropiado (hidrocarburo). Esta solución se pone en contacto con el catalizador en donde la polimerización del etileno se verifica a una presión entre 500 y 1500 psi y a una temperatura entre 350 y 500 °F.

La carga de gas etilénico; la cual deberá estar libre de compuestos de azufre, se alimenta a un demetanizador. La corriente inferior se carga a un deetanizador donde más del 99% de la corriente de etileno, se recupera por la parte superior del deetanizador. Aún cuando el etileno de baja pureza se puede cargar a un reactor, es necesario desde el punto de vista del proceso minimizar el número de sustancias que no sean etileno. El oxígeno, el agua y el dióxido de carbono son sustancias perjudiciales para el catalizador; estos se eliminan pasando el etileno de alta pureza a través de tratadores apropiados tales como cobre metálico caliente para el oxígeno, sulfato de calcio anhidro para el agua, y un soporte cáustico para el dióxido de carbono (agua de cal).

El etileno ya tratado, se alimenta a un absorbedor -- donde se pone en contacto a contra corriente con un flujo de solvente (hidrocarburo) el cual puede ser una fracción de xileno o también ciclohexano, a una temperatura entre



UNAM Facultad de Química
 Diagrama de flujo del proceso
 PHILLIPS
 TESIS PROFESIONAL
 Juan Gomez Perez 1 3 7 5

60 y 90 °F.

La solución en estas condiciones contendrá entre 5 y 7% en peso de etileno. La solución se lleva a la temperatura y presión deseada; posteriormente, se envía al reactor donde se pone en contacto con el catalizador el cual puede ser óxido de molibdeno u óxido de cromo soportado sobre alumina-sílica. Un catalizador típico esta constituido por 2.5% de cromo en forma de óxido, sobre una base de sílice- alúmina; este catalizador se activa por calentamiento entre 850 y 1475 °F en presencia de aire seco durante cinco horas. La suspensión de catalizador entra al reactor con una concentración de 1% en peso. El reactor posee un sistema de mezclado que pone en contacto directo al etileno y catalizador juntos. Un exceso de solvente ayuda a catalizar la proporción en peso necesaria para producir un alto rendimiento de polímero. El solvente no solo sirve como transportador del etileno, sino que, además protege el crecimiento de la cadena del polímero de roturas de la misma, controla la viscosidad de la solución, disuelve mucho del polímero sólido depositado sobre el catalizador y ayuda a este, a mantenerlo en buen estado de actividad, controla la velocidad de consumo de etileno, para facilitar el crecimiento normal del polímero en cuanto a longitud de la cadena, y también sirve como medio de disipación del calor de reacción, el cual es muy grande como ya se vió en el proceso anterior en forma aproximada. Un solvente que no actúa bajo estas condiciones en el reactor, produce una mezcla polimérica con moléculas tan pequeñas como el butano.

Se adiciona una cantidad de catalizador al reactor -- para compensar el que sale con el producto. La corriente polimérica se envía a un separador donde la presión se reduce aproximadamente hasta 100 psi y la temperatura se mantiene entre 300 y 400 °F.

El gas que no reaccionó se regresa al absorbedor y la solución caliente se envía a un filtro para eliminar las partículas de catalizador remanentes. El catalizador eliminado en la filtración en caliente, se lava con solvente caliente (xileno o ciclohexano) para disolver la resina adherida; esta operación se lleva a cabo en la cámara de desresinación con el objeto de separar el catalizador del polímero. La solución caliente se combina con el efluente del separador, mientras que el catalizador se envía a un regenerador.

El filtrado caliente se envía a un enfriador donde su temperatura se reduce de 150 °F a 75 °F.

Esta reducción de temperatura es la que causa que el polímero de alto peso molecular se separe, como un sólido y forme una suspensión con el solvente. Se tienen antisolventes tales como propano, butano ó alcoholes que se pueden agregar para facilitar la precipitación del polímero de la solución. La suspensión se carga a un filtro en frío. El filtrado se envía a un fraccionador donde se recircula el solvente recuperado por la parte superior. El producto del fondo se alimenta a un segundo fraccionador, el cual separa los xilenos alquilados (o ciclohexano alquilado) de pequeñas cantidades de polímeros de bajo peso molecular formados en el proceso. Sucede una reacción lateral entre el xileno y el etileno en presencia del catalizador, produciéndose pequeñas cantidades de alquilatos, las cuales se pueden eliminar del proceso o se recirculan como solvente.

El polietileno sólido se descarga del filtro frío y se envía a una sección de recuperación final de solvente, de la cual pasa a la etapa de acabado final que puede ser trituración o extrusión.

La conversión total de etileno a polímero sólido en este

proceso es de aproximadamente 98%.
(2,3,5,6,7,17,31,37,41,43,47,53,59,67,71,73,79,83,89,97).

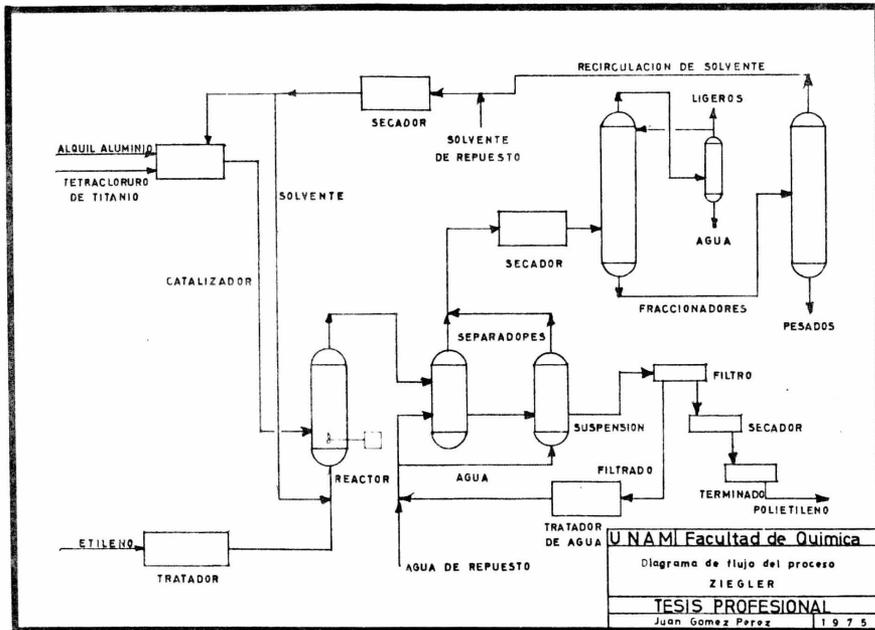
PROCESO ZIEGLER (de baja presión)

Es un proceso para la producción continua de polietileno sólido. Se usa etileno gaseoso de 90 a 95% de pureza.

Descripción.- El diagrama de flujo anexo, describe las partes principales del proceso de baja presión para polietileno, el cual emplea catalizadores Ziegler. La parte esencial de este proceso reside precisamente en el catalizador. El níquel coloidal y el alquil aluminio se usaron originalmente como catalizadores.]

Posteriormente se usó cobalto y platino, y más tarde circonio y titanio, los cuales poseen buena actividad; finalmente se hizo una serie de combinaciones de otros catalizadores metálicos que fueron preparados, por descomposición de trietil aluminio con compuestos (cloruros) de un metal de los grupos IVB, VB ó VIB de la tabla periódica, especialmente titanio, circonio ó cromo, en una reacción de tipo Grignard.

El catalizador que se usa normalmente es de tipo dual es decir bifuncional. Aunque son posibles numerosas combinaciones de catalizadores; de cualquier forma, una combinación ordinaria consiste de un alquil-metálico como el trietil-aluminio que se encarga de promover la polimerización del etileno, y un catalizador secundario o cocatalizador, que puede ser un metal finamente dividido de los ya mencionados, o un derivado metálico como tetracloruro de titanio que en combinación con el trietil-aluminio controlan la polimerización. Los compuestos de alquil-aluminio se inflaman espontáneamente por lo que se requiere mucho cuidado en su manejo. Además los componentes del catalizador son extremadamente reactivos con el agua y el oxígeno. [En este proceso, el catalizador se mezcla con un --



UNAM Facultad de Quimica
 Diagrama de flujo del proceso
 ZIEGLER
 TESIS PROFESIONAL
 Juan Gomez Perez 1975

hidrocarburo solvente (tratado), bajo condiciones que lo hacen seguro para su manipulación en la etapa de reacción. Como solo se requieren tragas de catalizador, se hace necesario emplear entonces, una solución muy diluida.

La carga de gas etileno se demetaniza y se obtiene como producto del domo del deetanizador hasta un 99% de la corriente total de etileno. Este etileno de alta pureza, libre de compuestos de azufre se trata para eliminar oxígeno, agua y dióxido de carbono, y se carga al reactor. El catalizador, disuelto en un solvente (hidrocarburo) cuidadosamente secado, que puede ser una fracción de hexano o heptano o también naftaleno, aceite diesel e incluso algún aromático inferior, se carga al reactor como una solución muy diluida de catalizador. El reactor se mantiene a una presión entre 14.7 y 100 psi, y una temperatura entre 140 y 170 °F.

El producto del reactor se envía a una serie de tambores de recuperación instantanea para eliminar el solvente y precipitar el polímero. Estos tambores se mantienen a una presión entre 3 y 5 psig y a una temperatura entre 150 y 160 °F. El agua se suministra a los tambores para destruir el catalizador residual y remover el polietileno en forma de suspensión. El solvente se envía a un secador para eliminar el agua que contiene y se carga a un fraccionador, donde los residuos de agua y ligeros se eliminan juntos en forma de azeótropo. Los fondos se mandan a un segundo fraccionador, de donde se recircula el solvente que se toma de la parte superior del fraccionador, y la fracción pesada se descarga por la parte inferior de la torre.

La suspensión se envía a un filtro o a una centrífuga continua. El filtrado se trata y recircula a los tambores

de recuperación instantanea. El producto sólido de polietileno se seca y envía a la sección de acabado, la cual comprende trituración, extrusión etc.

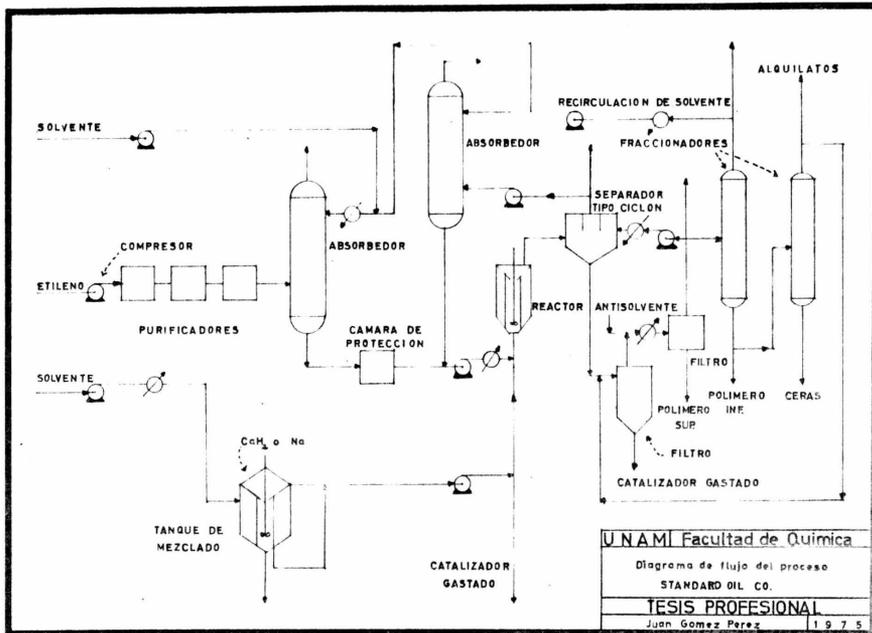
La conversión total de polímero esta entre 95 y 98% - del etileno consumido. (2, 4, 5, 6, 7, 22, 23, 33, 34, 36, 37, 39, -- 51).

Es un proceso para la producción de polietileno sólido de alta densidad. La materia prima es etileno de 99% de pureza.

Descripción.- Un conjunto de condiciones de operación se tienen presentes para la polimerización. Temperatura de 450 °F; presión entre 900 y 1000 psi; cantidad de catalizador 0.1 g/50 ml de benceno y promotor 0.08 g de sodio 150 ml de benceno. El solvente preferido es el benceno, pero también se pueden usar otros aromáticos apropiados como tolueno o xilenos. En cuanto a los promotores se pueden usar también borohidruros de algún metal alcalino o un hidruro alcalino.

El catalizador que se usa puede ser de carbón-niquel (5% de níquel). El metal se deposita sobre el carbón en forma de sal y posteriormente se convierte en óxido por calentamiento a 500 °F. Antes de usarse en la polimerización, el catalizador se debe activar por reducción con hidrógeno entre 392 y 500 °F. También se puede usar el catalizador de alúmina-molibdeno conteniendo 8% de molibdeno. Este catalizador se calcina entre 934 y 1114 °F y después se activa a 807 u 898 °F en atmósfera de hidrógeno.

El etileno primeramente se comprime a la presión de polimerización deseada. El etileno comprimido pasa entonces a través de tres dispositivos, como lo muestra la figura; el objetivo es la purificación del etileno. El primer dispositivo elimina el oxígeno mediante cobre metálico a 300 °F; el segundo se encarga de separar el agua mediante sustancias de deshidratación tales como alúmina, sílica gel o sulfato de calcio anhidro; el tercero elimina el dióxido de carbono por medio de hidróxido de sodio



UNAMI Facultad de Química

Diagrama de flujo del proceso
STANDARD OIL CO.

TESIS PROFESIONAL

Juan Gomez Perez

1975

sólido depositado sobre un empaque de asbesto. ✓

El etileno purificado entra a un absorbedor, donde se pone en contacto a contra corriente con el solvente a una temperatura entre 60 y 95 °F. El etileno se disuelve en el solvente hasta en un 10% en peso.

La corriente de etileno y solvente fluye a través de una cámara de protección empacada con un metal activo, como sodio o un hidruro metálico (hidruro de calcio). Esta cámara opera entre 210 y 550 °F, esto constituye una prevención contra las impurezas que pudiera llevar la corriente de alimentación. Después de pasar por la cámara de protección la solución se calienta en un cambiador de calor a la temperatura deseada. Durante el calentamiento no sucede ningún desprendimiento de etileno, aunque las concentraciones de etileno estén entre 5 y 10 % en peso en el solvente. Esta solución se combina con otra solución de solvente previamente preparada que contiene un hidruro metálico o un metal alcalino.

La mezcla combinada de soluciones entra por la parte inferior del reactor, el cual está previsto de un agitador y deflectores. La solución resultante en el reactor contiene de 2 a 5% en peso de polietileno. Aparentemente, cerca del 50% del etileno alimentado se polimeriza. A concentraciones altas, la solución se hace muy viscosa, tanto que una cantidad considerable de catalizador se arrastra y se pierde. Además la manipulación mecánica de la solución se hace más difícil. Severas descomposiciones se aprecian también en el catalizador sólido de tipo óxido a altas concentraciones de polietileno.

El reactor inicialmente se carga antes de comenzar la corrida con catalizador activo y un promotor a través de una tolva-esclusa. Una pequeña cantidad de catalizador se pierde continuamente como ya se indicó. El catalizador de repuesto se adiciona intermitentemente durante el curso de la corrida. La solución del reactor fluye de una válvula de reducción de presión a un separador de tipo ciclón. La presión en el separador esta entre 15 y 250 psig., y una corriente gaseosa se desprende instantaneamente. Esta presión afecta la cantidad y composición de la corriente expandida, la cual contiene etileno sin reaccionar y algo de solvente. Mayor cantidad de gas se desprende si la presión disminuye, con un incremento resultante en la viscosidad de la solución líquida remanente. Se mantiene una temperatura de por lo menos 300 °F en el separador para mantener el polímero en solución y a baja viscosidad, con el objeto de promover posteriormente la separación instantanea del etileno. La solución del separador se envía al filtro con el objeto de separar pequeñas partículas de catalizador. La solución clara del primer filtro se enfría entre 68 y 176 °F en un cambiador de calor para precipitar el polietileno sólido. Algunas veces se adicionan antisolventes tales como alcoholes de bajo punto de ebullición o cetonas antes del enfriamiento, para hacer mas fácil la precipitación del polímero y para destruir las trazas de substancias alcalinas en la mezcla. El polímero sólido se elimina de la solución mediante filtros y se manda a la sección de acabado.

La solución del segundo filtro contiene polímeros, inferiores y grasas, alquilatos (si se usan solventes aromáticos), generalmente un solvente y un antisolvente. Esta solución se envía al primer fraccionador y el solvente recuperado por el domo se recircula al segundo absorbedor donde se pone en contacto con el etileno recirculado del separador. Los fondos de este fraccionador contienen polímeros inferiores y parte de esta corriente se manda a --

otro fraccionador para separar grasas y alquilatos. Los alquilatos se pueden usar como solvente. Si existe un anti-solvente, será necesario otro fraccionador más.

Esencialmente la conversión en este proceso es completa. (2, 4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100).

PROCESO CABOT CORP.

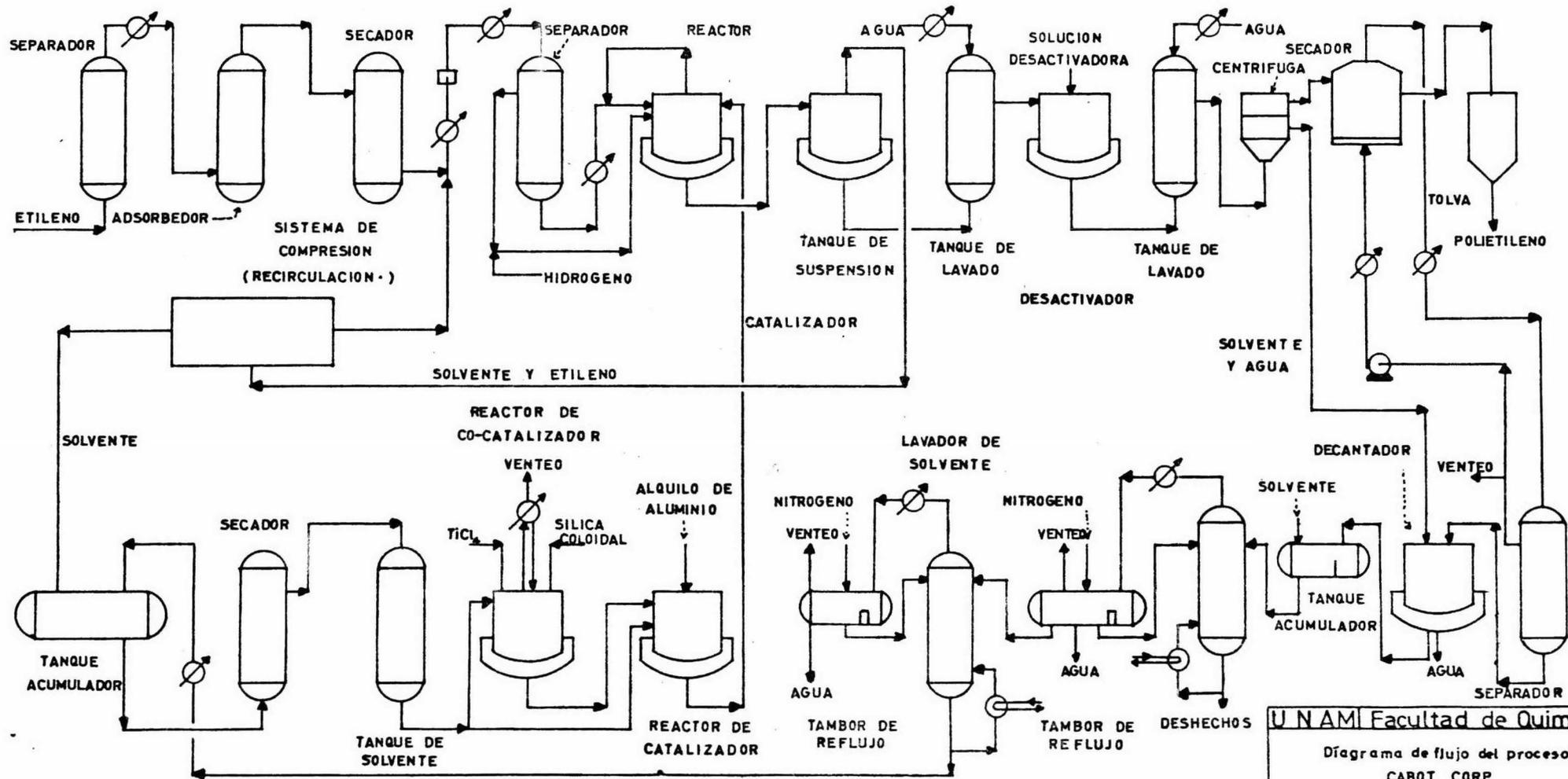
Es un proceso para la preparación del catalizador, - preparación de las corrientes de alimentación, producción recuperación y acabado de polietileno sólido de alta densidad. La alimentación requiere de etileno gaseoso de alta pureza como materia prima.

Descripción.- El diagrama de flujo, muestra el esquema de una planta productora de polietileno de alta densidad, mediante polimerización de etileno de grado polímero, así como el sistema de recuperación y acabado del producto polimérico.

El etileno y el solvente alifático se tratan con el objeto de eliminar trazas contaminantes y humedad, para suministrar alimentación fresca al reactor de polimerización.

El solvente de recirculación y de repuesto, se recibe en un tanque de compensación y de ahí, se alimenta a la columna de eliminación de polímeros. De la parte inferior de esta columna, se obtienen polímeros de bajo peso molecular; el destilado es solvente húmedo. Las gotas de agua se coagulan y se decantan del tambor de reflujo, y el solvente saturado con agua se alimenta a un lavador para eliminar el agua remanente.

El lavador seca el solvente (hasta una concentración de 5 p.p.m. en peso de agua), el cual se obtiene por el fondo; mientras que el agua se elimina del tambor de reflujo, y el etileno disuelto por ventilación. El solvente casi seco obtenido por el fondo del lavador, se recibe en



UNAM Facultad de Química
 Diagrama de flujo del proceso
 CABOT CORP.
 TESIS PROFESIONAL
 Juan Gomez Perez 1975

un tanque acumulador y se alimenta a través de un secador de lecho molecular para eliminar trazas residuales de humedad.

El etileno de grado polímero se alimenta a un separador de aceite deshidratador precalentado a 185°F y a una presión de 250 a 450 psig dependiendo del índice de fusión del producto que se pretende producir. El etileno se pasa después a través de un adsorbedor con aceite y se seca hasta un contenido de humedad de 2 p.p.m; este paso se efectúa con eficiencia sobre un soporte de lecho molecular. El hidrógeno usado en el proceso se trata mediante un cartucho catalítico (después de una reducción de presión) con el objeto de eliminar el oxígeno y también se seca sobre un lecho molecular.

El cocatalizador se prepara de antemano en un reactor provisto de camisa de vapor. Se cargan simultáneamente la sílica seca y finamente dividida, así como el solvente tratado, y se mezclan por agitación. El recipiente se calienta hasta un 10% más allá de la ebullición y con una corriente superficial de nitrógeno seco. A continuación se adiciona tetracloruro de titanio y la reacción se lleva a cabo hasta que cese la formación de ácido clorhídrico. Esta solución de sílica, se bombea a un tanque de alquilación continua, donde se agrega una solución de alquilaluminio para producir el catalizador del cual se alimenta continuamente el tanque de polimerización. El solvente pretratado también se alimenta al reactor mediante el tanque de alquilación, actuando como diluyente de la suspensión catalizadora, además de catalizar apropiadamente la reacción de polimerización de acuerdo con la concentración de etileno en el reactor.

Las condiciones de polimerización para el reactor va-

rían de 90 a 280 psi y el etileno o hidrógeno, pasan a través de una segunda etapa de reducción de presión justo antes del sistema reaccionante. El reactor bien agitado se mantiene aproximadamente a 175°F, igual que la camisa de enfriamiento y la corriente de gas recirculante (esparcida a través de la suspensión) que contiene etileno, hidrógeno, inertes y vapor de solvente. La concentración de etileno y la presión del reactor van de acuerdo con el índice de fusión del producto deseado. Etileno e hidrógeno se mezclan continuamente para mantener constante la concentración apropiada del gas recirculante.

La suspensión polimérica se retira continuamente del fondo del reactor, y se reduce la presión a la atmosférica en un tambor de expansión donde el etileno disuelto y algo de solvente vaporizan y se recirculan al sistema de compresión. El etileno recuperado se regresa a la recirculación gaseosa del reactor, y el solvente condensado al tanque acumulador del solvente destilado.

El polímero recuperado de la suspensión, se lava antes con agua y se pone en contacto con una solución desactivadora, después se lava nuevamente en torres de contacto. El polímero efluente en suspensión de agua, se separa en centrifugas para sólido voluminoso, obteniéndose un 50% de polietileno sólido, y otro 50% de sustancias volátiles junto con un centrifugado inmisible conteniendo agua, polímeros de bajo peso molecular disueltos, solvente y polímeros finos. De esta fracción el agua se decanta y se deshecha, y el estrato de hidrocarburo se recircula a la columna de destilación para separar el solvente de los polímeros ligeros.

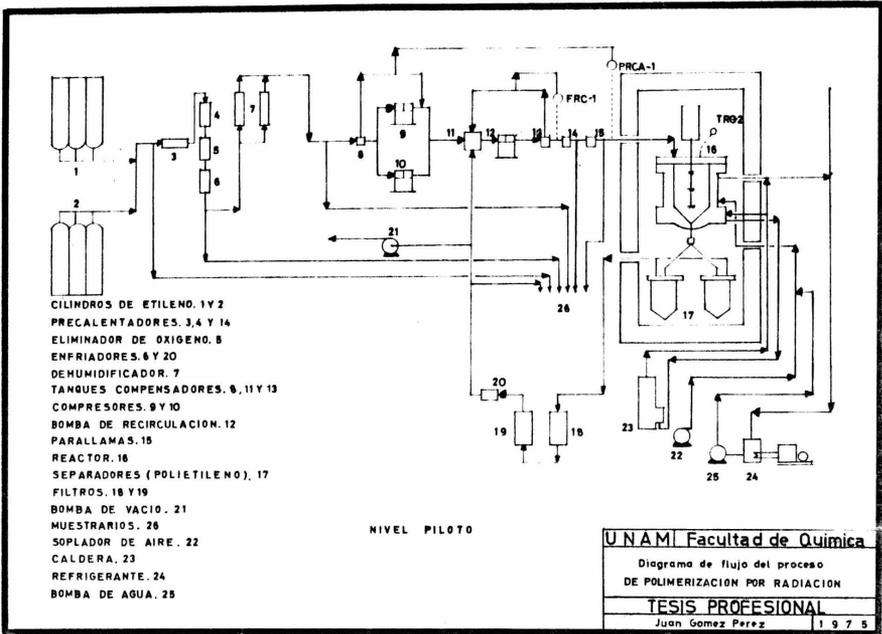
La masa polimérica (el otro 50%) húmeda, se seca a 210°F en un secador de lecho fluido hasta un contenido -

menor de 1 $\frac{1}{2}$ en volútiles, usando un gas inerte caliente - como medio fluidiante. El polvo de polietileno seco, se envía a la sección de acabado donde se extruye usando una máquina de venteo, un enfriador de inmersión, un granulador, un secador y por último se almacena. (43)

Este proceso sirve para fabricar polietileno sólido - cuyos productos se encuentran entre polímeros de alta y baja densidad. La materia prima es etileno de grado polimero.

La materia prima se encuentra alojada en el banco de cilindros cuya presión está entre 885 y 895 psi. La presión se debe uniformizar a 885 psi. En caso que el etileno contenga cantidades apreciables de oxígeno, se usa el sistema de purificación. Generalmente cuando contiene menos de 5 p.p.m. de oxígeno, la purificación no se hace necesaria. Después de ser comprimido a la presión de reacción por los compresores (9 y 10,) el etileno se calienta hasta la temperatura de reacción por el calentador (14). El etileno que no reaccionó se recircula a un cargador (11) y se mezcla con la alimentación fresca. Cuando la operación es intermitente, el compresor 1 (9) se para y el etileno fresco lo carga el compresor 2 (10). La presión deseada, temperatura y velocidad de flujo, se mantienen automáticamente constantes mediante los instrumentos de control PRCA-1, TRC-2 y FRC-1 respectivamente.

El etileno cargado al reactor, se polimeriza mediante una fuente de radiación (gamma) que suministra una dosis de 3.8×10^5 rad/hr (el rad se define como la unidad de dosis absorbida y es equivalente a 100 ergios por gramo). El reactor de acero inoxidable SUS-32 (equivalente al acero S-240-316) esta provisto de un agitador operado magnéticamente, además, cuenta con una camisa exterior que sirve para controlar la temperatura. El polímero producido en el reactor se transfiere junto con el monómero no polimerizado, al receptor donde se separan ambos. Estos receptores (17) están hechos de acero inoxidable SUS 27 y tienen una capacidad de 45 lt cada uno. El receptor está protegido contra la radiación por bloques de plomo con el ob



jetto de eliminar el efecto de radiación sobre el polímero. La corriente polimérica pasa al filtro (18) donde se separan pequeñas partículas de polímero contenidas en el efluyente del reactor, las cuales se retienen sobre metal poroso sinterizado. El etileno que no reaccionó se recircula. Después de la operación de polimerización, se separa la fuente de radiación. La presión se reduce a la atmosférica y el sistema se barre con nitrógeno hasta que el contenido de etileno se reduce a menos del 2%. El reactor y el receptor de polímero se abren para eliminar el polímero producido.

Los controles de proceso incluyen alarmas que están -- integradas a un tablero de control. Esta planta puede ser operada por su grado de automatización, seguramente con sólo dos personas. (2,6,13,14,18,46).

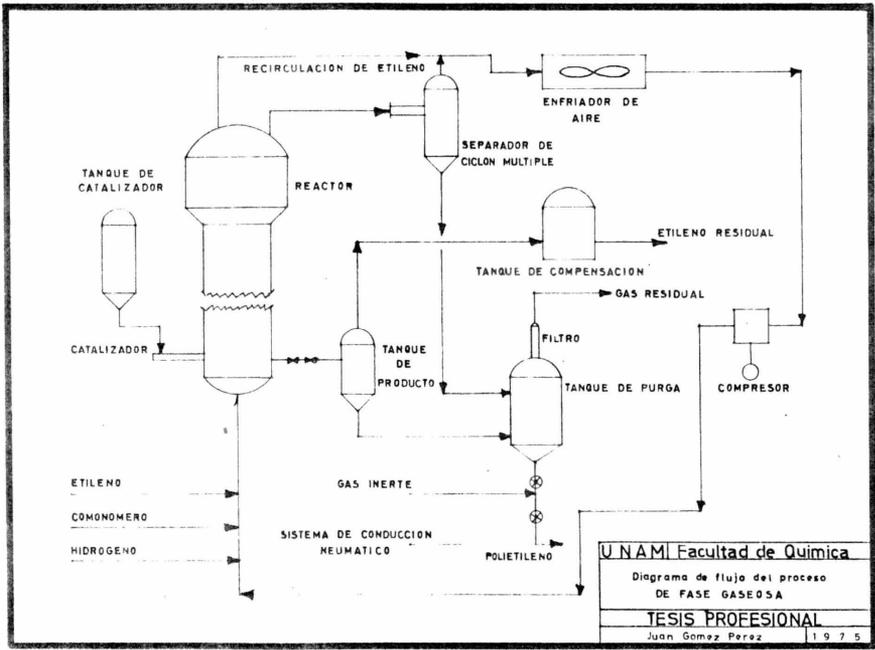
PROCESO DE BAJA PRESION PARA POLIMERIZAR ETILENO EN FASE GASEOSA.

Este es un proceso para la manufactura de polietileno sólido (pelusilla). Se usa como materia prima etileno de grado polímero. El producto es de alta densidad.

Descripción.- El etileno puro y en forma gaseosa así como el catalizador en forma de polvo seco se alimentan continuamente a un reactor de soporte fluidizado. Se adiciona un comonomero para modificar la densidad del producto. También se adiciona hidrógeno para el control del peso molecular. El catalizador seleccionado también juega un papel importante en la determinación de las propiedades del producto. El catalizador usado, es un compuesto a base de cromo soportado sobre sílica deshidratada.

La presión de reacción es nominalmente 270 psi, y la temperatura se mantiene entre 185 y 212 °F, dependiendo del producto deseado. El ciclo de circulación de la corriente gaseosa sirve a múltiples propósitos como la fluidización del soporte de polímero granular, suministro de monómero para la reacción y como un medio disipador de calor. En el reactor, la velocidad del gas circulante se reduce en una sección de expansión, con el objeto de liberar partículas finas de polímero.

Antes de pasar por los enfriadores de aire, la corriente gaseosa se envía a un separador de ciclón múltiple para asegurar la eliminación completa de residuos finos. Los sólidos separados en esta etapa opcional, se combinan con el producto del reactor.



UNAM Facultad de Quimica
 Diagrama de flujo del proceso
 DE FASE GASEOSA
TESIS PROFESIONAL
 Juan Gomez Perez | 1975

✓

La pelusilla del polietileno se separa en forma intermitente del reactor por medio de una cámara, con traba de gas equipada con una serie de válvulas. Solamente el gas eliminado del sistema es el que acompaña la pelusilla producto, durante la descarga. El etileno que se obtiene por el domo de la cámara, se usa para la producción de polietileno de baja densidad por Unifos Kemi; sin embargo este se puede recomprimir y devolver al reactor si se quiere.

La pérdida neta de etileno es de 1% y es el resultado del escape del monómero por los intersticios del polvo - que se conduce neumáticamente del tanque de descarga de producto al tanque de purga. Una purga de gas inerte en la base del tanque de purga del producto proviene la mezcla de etileno y aire, y se usa además para la conducción de la resina al almacén o para hacer composiciones directamente. El producto del reactor se conduce fácilmente por medios neumáticos.

El rendimiento de conversión es aproximadamente del - 95%. (24,28)

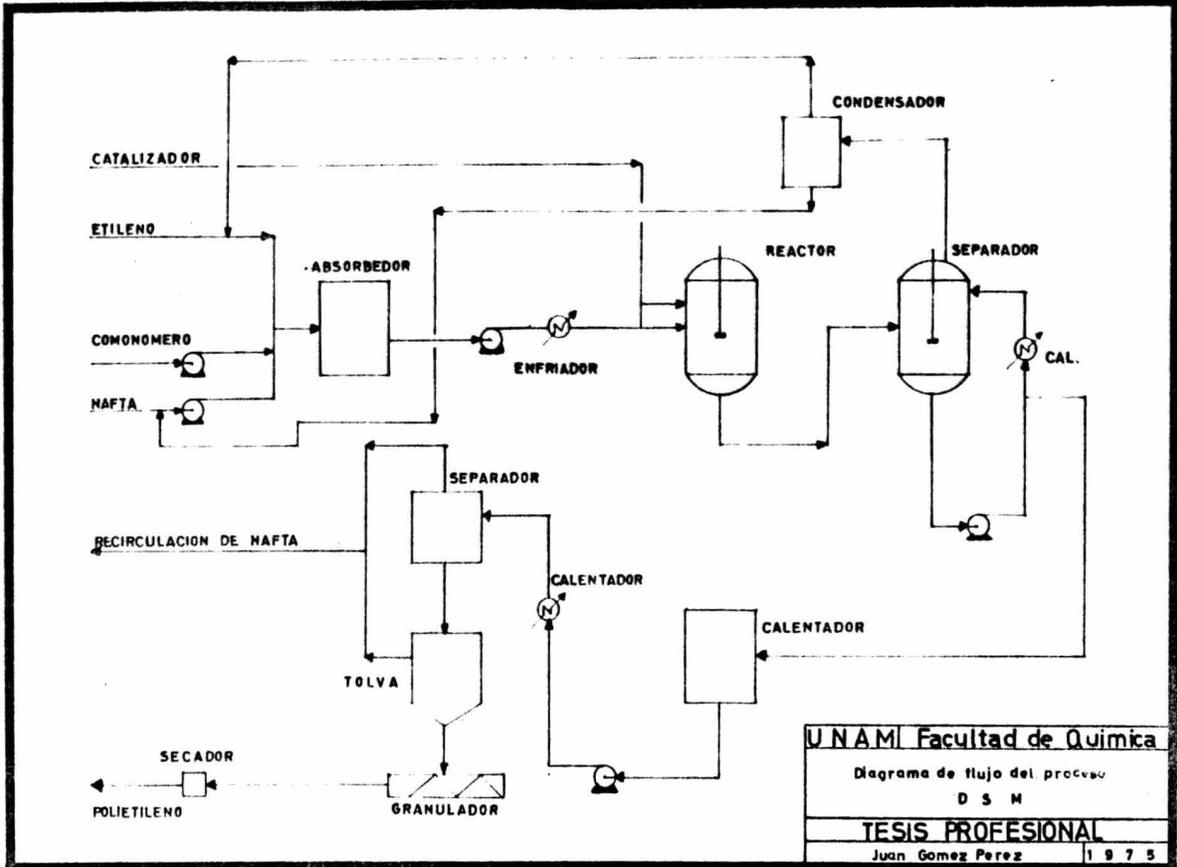
PROCESO DSM DE BAJA PRESION (Proceso compacto).

Es un proceso para la manufactura de polietileno fundido a sólido de densidad alta y media. La materia prima es etileno de grado comercial; no es necesario etileno de alta pureza, inclusive en el proceso se recircula el etileno sin necesidad de purificarlo antes.

La versión DSM de la ruta Ziegler establece el empleo de un catalizador disuelto, no soportado que permanece con el polímero.

Descripción.- Por su naturaleza, el catalizador elimina la necesidad de transportarlo. Además, la manipulación de la suspensión y las etapas de preparación del catalizador son innecesarias. Estando homogéneamente disuelto en la solución de reacción, el catalizador mismo suministra partículas activas de pequeño tamaño que se podrían encontrar en iniciadores de base transportable; de aquí, que éste muestra una gran área de contacto específica. El catalizador es un compuesto modificado de un metal de transición, que tiene un alto rendimiento. El consumo es tan bajo, que la eliminación del catalizador del producto polimérico es innecesaria, lo que elimina la etapa de recuperación del catalizador. La selectividad del catalizador acoplado con el diseño del reactor y un buen sistema de control, aseguran que no hay subproductos, lo que hace que la propiedad deseada se mantenga perfectamente.

El etileno se comprime y se envía a un absorbedor junto con vapor y α -olefinas como comonomeros, si se desea. Ahí la mezcla se disuelve en un solvente alifático a temperatura ambiente y a una presión un poco mayor que la atmosférica (menor de 30 atm). El solvente tiene un rango -



UNAM Facultad de Química	
Diagrama de flujo del proceso	
D S M	
TESIS PROFESIONAL	
Juan Gomez Perez	1 9 7 5

de ebullición entre 140 y 175°F. La corriente absorbida - se enfría a -40 °F y se pasa al reactor de polimerización.

Mientras tanto los ingredientes del catalizador se di suelven en nafta y se introducen directamente al reactor. El catalizador se forma en este lugar. La polimerización se lleva a cabo en condiciones adiabáticas a presiones y temperaturas propias de la formación del polietileno de alta densidad (500 psi y 1500 psi; 250 y 500 °F).

El efluente del reactor se envía a un tanque de desti lación rápida, el cual está escasamente arriba de la pre sión atmosférica y arriba de 265 °F. Todo el etileno que no reaccionó y el comonomero, mas una parte de solvente - se separan juntos en esta etapa. Esta mezcla se enfría pa ra licuar el solvente y permitir separarlo de las olefi nas. Subsecuentemente, ambas corrientes del condensador - se recirculan.

El líquido del tanque de expansión, el cual contiene menos del 30% del polímero en peso, se caliente y se en vía a otro tanque de expansión, seguido de una tolva de acumulación. El solvente remanente se toma por la parte superior de estos últimos tanques, y después se purifica por extracción y destilación, para que finalmente se re circule.

El polímero fundido y puro fluye de la tolva a un ex trusor de vaciado caliente para su granulación. Los granu los se secan en una unidad de tamaño pequeño especialmen te llamada PJD (secador de impacto neumático) y posterior mente se embasa para posteriores aplicaciones.

El rendimiento total del proceso es del 98%.(26)

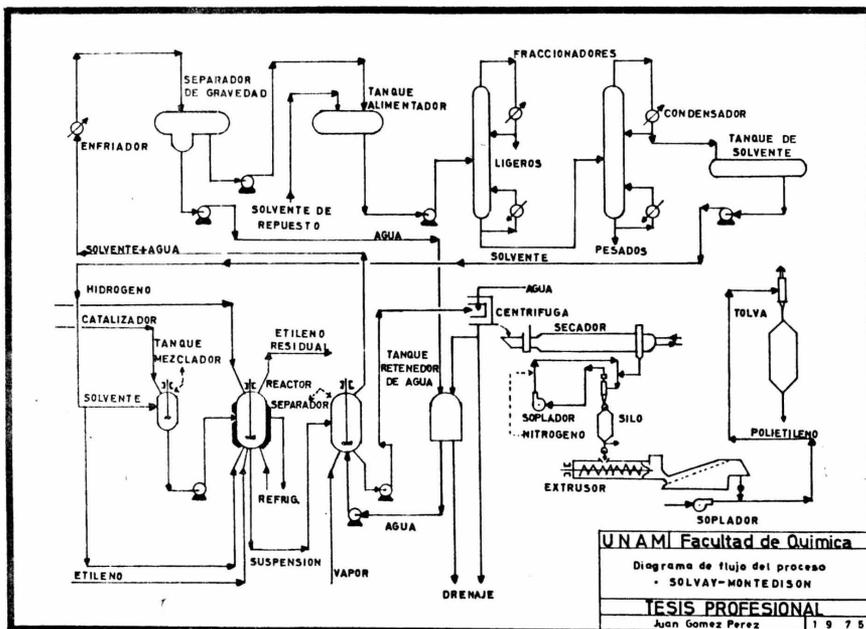
PROCESO PARA POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (Solvay y Montédison).

Es un proceso para la fabricación de polietileno sólido, cuyas características hacen posible la obtención de polímeros con un amplio rango de propiedades variables a voluntad, dependiendo de las condiciones de operación del proceso. La materia prima es etileno de grado polimérico.

Estos procesos (Solvay y Montédison) son versiones nuevas del proceso Ziegler, particularmente en Europa, donde se reportan grandes adelantos en cuanto a los catalizadores que son tan activos en productividad, que se hace innecesaria la etapa de recuperación del catalizador. Los procesos Solvay y Montédison son similares y la única diferencia es su versión de catalizador Ziegler, por lo que se describirán ambos procesos como uno solo.

Descripción.- El catalizador y el solvente se alimentan inicialmente a un tanque mezclador y posteriormente de ahí se pasa al reactor únicamente con etileno e hidrógeno. El solvente es un hidrocarburo alifático, que generalmente es n-hexano (ó C_5 , C_6 o C_7). La opción del solvente depende de la disponibilidad local. El hidrógeno en la alimentación actúa como un agente regulador del peso molecular del polímero.

La polimerización tiene lugar en suspensión. Si se requieren polímeros de baja densidad, se adicionan pequeñas cantidades de propileno, 1-buteno u otras olefinas, con las materias primas básicas. El catalizador usado es un compuesto a base de titanio muy activo que permite bajas presiones, para Montédison de 225 psi y para Solvay de 340 a 510 psi, y una temperatura entre 123 y 193 °F.



UNAMI Facultad de Química
 Diagrama de flujo del proceso
 • SOLVAT-MONTEDISON
TESIS PROFESIONAL
 Juan Gomez Perez 1975

La suspensión polimérica se saca continuamente y se -
envía a un separador para la destilación del solvente; la
suspensión se extrae por el fondo y se envía a otro recuperador de solvente. En este recuperador la suspensión acuosa se filtra mediante una centrífuga rápida. El agua -
que sale de la centrífuga se envía parcialmente al sistema de drenaje y el resto se vuelve a usar como vapor en -
el separador.

El filtrado de la centrífuga se envía a un secador -
continuo donde se hace circular una mezcla de nitrógeno y
aire caliente. En el secador se obtiene el polímero en -
forma de polvo muy fino (de flujo libre), el cual se conduce a un silo por medio de un transportador neumático -
(de nitrógeno).

El solvente proveniente del domo del separador en forma de vapor, se enfría y después se pasa a un tanque de -
separación por gravedad. El agua recuperada del fondo del tanque se envía al tanque acumulador de agua, la cual se -
alimenta al separador de solventes. El solvente continúa -
hasta un tanque alimentador de destilación, donde además -
se adiciona el solvente de repuesto.

Del domo de la columna de destilación 1, se obtienen -
residuos ligeros incondensables que se queman. El solvente del fondo de la columna 1, pasa a la columna 2 donde -
los residuos pesados (de C_8 a C_{12}) se toman del fondo y -
se queman también. El solvente destilado (muy puro) se -
condensa y se pasa a un tanque alimentador de solvente, -
para de ahí volver a usarse. (27,49)

PROCESO SRAM-PROBETTI.

Es un proceso para la producción de polietileno sólido de alta densidad, usando etileno de alta pureza.

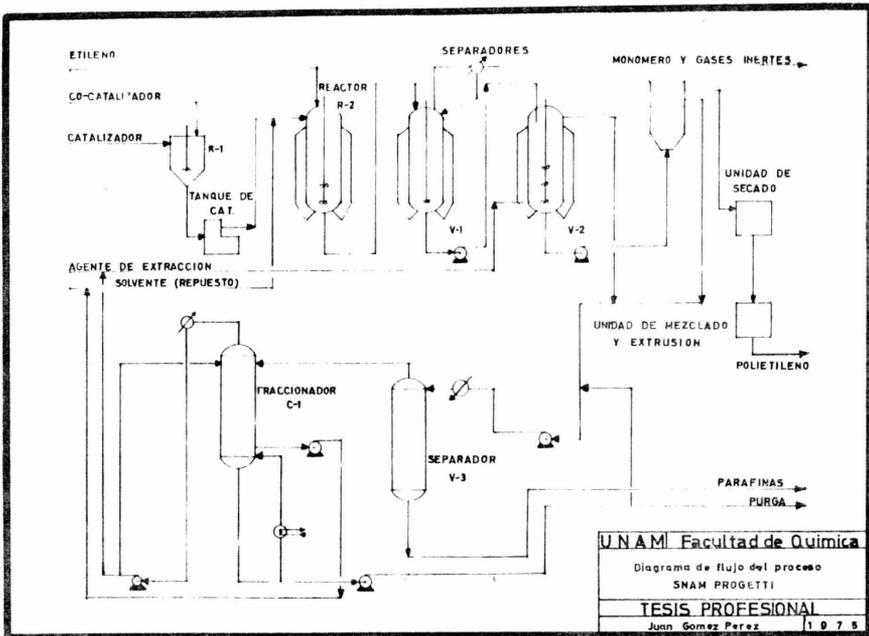
Descripción.- El catalizador del tanque de preformación (R₁) se suspende en un solvente alifático. El catalizador está formado por un haluro de titanio y un co-catalizador basado en una nueva clase de compuestos de hidruro de aluminio.

El catalizador se alimenta continuamente al reactor - R₂, a donde también se envía un flujo continuo de monómero. En ambos tanques, de preformación y de reacción, la temperatura y presión se deben controlar cuidadosamente para conservar la calidad del polímero.

Las condiciones de operación del reactor son similares a las del proceso Ziegler; de 14.7 a 150 psi y la temperatura entre 140 y 175 °F.

La suspensión de polímero, descargada del reactor, se conduce a un tanque de destilación instantánea (V₁), donde la reacción se detiene y el monómero que no reaccionó, junto con los inertes, se separan del polímero formado que finalmente se lava en el tanque (V₂) con un agente extractor, el cual se recircula de la unidad de destilación a la unidad de proceso, con el objeto de eliminar residuos de catalizador.

El polímero ya separado del solvente, y secado se en-



UNAM Facultad de Química
 Diagrama de flujo del proceso
 SNAM PROGETTI
TESIS PROFESIONAL
 Juan Gomez Perez 1 0 7 5

vía a un mezclador convencional y a una sección de extrusión.

El solvente y el agente de extracción provenientes de las etapas de separación y lavado así como de la unidad de secado, se conducen a una planta de recuperación donde se eliminan las parafinas (en V_3); finalmente en la columna de fraccionamiento (C,) el solvente recirculado se obtiene por el fondo y el agente de extracción por el domo.

El rendimiento generalmente es del 99%. (40)

Toda limitación estriba en una razón, y en este trabajo está precisamente en las propiedades físicas y químicas que se desean impartir al polímero, lo que conduce a hacer una serie de apreciaciones en el análisis de las relaciones condición-propiedad, dado que, las propiedades son una función de su estructura química.

Aunque en general las propiedades químicas del polietileno son las que podrían esperarse de un alcano de alto peso molecular, algunas diferencias sugieren que la molécula no es una cadena sencilla de grupos metilénos. Esto se confirma por las propiedades físicas, muy variables, que se encuentran entre muestras del mismo peso molecular medio. La estructura de un polietileno típico difiere de la de un alcano de cadena recta, en que es de cadena ramificada y contiene grupos olefinicos de tres tipos (por lo menos). Puede contener también otros grupos químicos derivados del catalizador usado en su fabricación o de impurezas en el etileno, pero estas representan generalmente mucho menos de 0.1% en peso del polímero. Los grupos olefinicos y otros grupos no parafinicos, influyen poco en las propiedades físicas del polímero, pero pueden influir en la actividad química; los grupos que contienen oxígeno derivados del catalizador de impurezas causan un efecto importante en ciertas propiedades eléctricas. Por otro lado, la condición ramificada de la cadena del polímero, influye profundamente en las propiedades físicas del mismo. Variando las condiciones en que se realiza la polimerización, es posible variar el grado de ramificación entre límites amplios y producir un gran número de tipos de polímero. El carácter más importante de la estructura física del polietileno, es la cristalinidad parcial del sólido. Un polietileno no ramificado es casi completamente crist

lino y tiene un punto de fusión relativamente neto. Varias propiedades físicas y mecánicas se ven directamente afectadas por la cristalinidad, y en consecuencia, por el grado de ramificación. Son ejemplos la dureza, el punto de reblandecimiento y el punto de cedencia por la tracción. Algunas propiedades, como resistencia a la tracción la flexibilidad a bajas temperaturas y la resistencia al choque, principalmente son funciones del peso molecular medio. El gran número de tipos de polietileno, es una consecuencia de la extensa variación en el peso molecular y en el grado de ramificación, y por consiguiente en la cristalinidad, propiedades que varían según las condiciones en que se realiza la polimerización. (vease la figura 1). (2) (19).

Todas estas propiedades del polietileno se dan en función de las condiciones de operación del proceso, mismas que están limitadas a su vez por el equipo de fabricación.

En términos generales, la producción de polietileno exige una fuente de etileno puro, equipo de compresión adecuado (para el proceso de alta presión, aproximadamente de 20 000 psi) y un reactor de alta presión para realizar la polimerización rápida y altamente exotérmica bajo control. El polímero que suele producirse a una temperatura en que es líquido, tiene que separarse del etileno que no ha reaccionado (se puede devolver al reactor) y el producto tiene que ponerse en forma física apropiada para su venta.

Del análisis de la relación condición-propiedad-equip. nacen los factores que limitan a los procesos y de los cuales trataré.

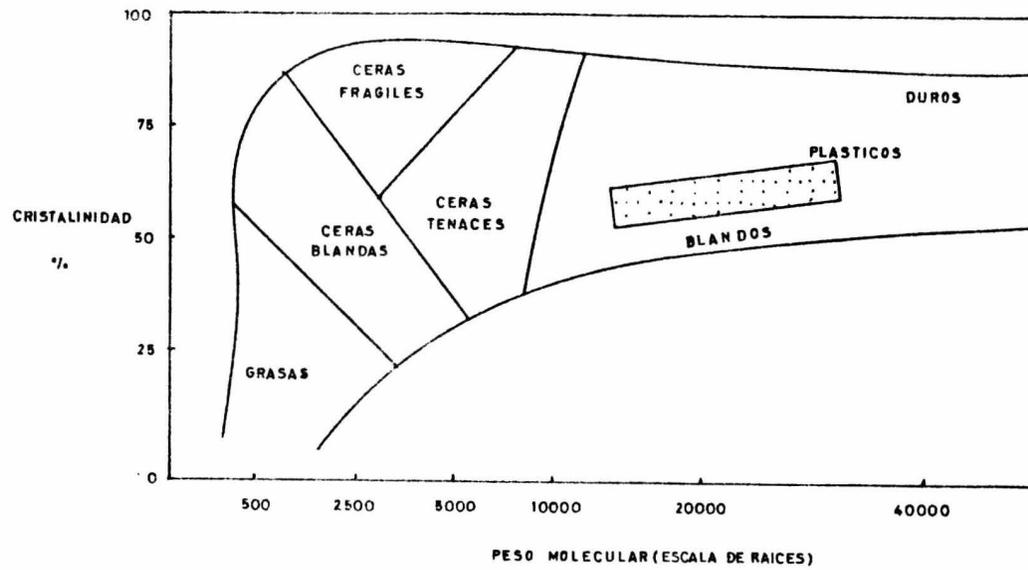


FIG. 1

4
a.- Alimentación y Catalizador.

La alimentación del etileno para cualquier equipo de polimerización, debe tener un máximo de pureza de por lo menos 99.8% en peso. Este requerimiento de la alimentación es muy importante, tanto para procesos catalizados (Baja presión) como procesos no catalizados. (alta presión). La facilidad con que se produce la transferencia cinética de la cadena, significa que ciertas impurezas activas del etileno, pueden ejercer un efecto profundo sobre la longitud de la cadena y en última instancia sobre las propiedades físicas y químicas del producto. También la pureza del etileno en la alimentación influye marcadamente en la proporción de polimerización. En un proceso catalizado, las impurezas afectan al catalizador (envenenamiento) retardando por un lado la reacción, y por otro, provocando la formación de polímeros oxigenados (impurezas de oxígeno, agua, CO₂ y azufre); el producto es entonces inferior en calidad y más susceptible a la deterioración en servicio. La idea general respecto al estándar de pureza del etileno es del 99.8% o un poco mejor, con un mínimo de oxígeno e impurezas olefínicas. (2)

El etileno se alimenta básicamente de dos maneras: disuelto en un solvente adecuado o como una masa gaseosa a presión y temperatura convenientes. Ambos casos ofrecen la posibilidad de variar la concentración de etileno entre límites amplios, proporcionando así un medio, además de las variaciones de temperatura y concentración de catalizador, para controlar la rapidez de polimerización y el peso molecular del polímero. La forma más generalizada de alimentar el etileno, es por medio de un solvente. En este tipo de procesos el solvente tiene varias funciones además de disolver reactivos y polímero. Protege el crecimiento de la cadena de roturas prematuras, reduce la viscosidad de la solución, controla la velocidad de consumo

de la olefina, ayuda a remover el polímero formado en las paredes del reactor así como en la superficie del catalizador, ayudando a éste último a preservar su actividad. También ayuda a controlar la temperatura de polimerización promoviendo la transferencia de calor, así que tiene una influencia directa sobre la presión de reacción.

En la disolución del etileno en el solvente, el grado de agitación así como el equipo usado para la alimentación, pueden ser tales que representen resistencias a la transferencia de masa. Como un resultado, las concentraciones actuales de etileno en el solvente son a menudo, si no siempre, significativamente menores que las concentraciones del equilibrio. El incremento de la presión sobre el etileno afecta su concentración en el solvente, aumentándola en la fase líquida, pero el incremento de temperatura probablemente la reduce. De esto se desprende que la presión, la temperatura así como el equipo de contacto y aún más, el tipo de solvente son factores que determinan las condiciones de la alimentación. (20)

Sería deseable disolver grandes cantidades de etileno en el solvente, manejando adecuadamente la presión y la temperatura para obtener altos rendimientos, permitiendo con esto reducir el volumen del reactor así como el de las columnas de destilación; y es posible, sin embargo, cuando la concentración de polímero es muy alta, en la solución, esta se hace muy viscosa provocando aglomeración y adhesión de partículas de polietileno sobre las paredes del equipo de polimerización; esto a su vez, hace que en los procesos donde hay necesidad de recuperar el catalizador, se arrastre una considerable cantidad y se pierda. También se aprecian severas descomposiciones en el catalizador sólido de tipo óxido cuando existen altas concentraciones de polietileno. Además la manipulación mecánica de la solución se hace más difícil. Es por esto que las con-

✓

condiciones de operación de la alimentación y la polimerización deben tener presente la concentración de etileno en el solvente y por ende la del polímero en el mismo. No debe olvidarse también que la concentración variable del etileno en la polimerización, permite regular la rapidez de polimerización así como el peso molecular del mismo, y en última instancia con un coomonómero la densidad. ✎

Hay procesos como la versión suspensión de Phillips, los cuales utilizan catalizadores tan activos, que resulta innecesario recuperarlos al final del proceso, debido a que se requieren pequeñas cantidades y se agotan totalmente al final del proceso. Desde este punto de vista, entonces también es importante la concentración de etileno en la alimentación, ya que debe alimentarse de acuerdo con la cantidad de catalizador que se va a usar para lograr un aprovechamiento óptimo de ambos.

En todo proceso donde se usa un solvente, las condiciones de operación redundan en este. El solvente por su naturaleza determina en parte las condiciones de presión y temperatura de la alimentación, desde luego tomando también en consideración la concentración deseada de monómero.

En procesos donde no se usa el solvente como un conductor del etileno, entonces la concentración del monómero se regula variando el flujo introducido al reactor.

Las propiedades del polímero que se desee obtener van a depender y con la misma importancia, de las condiciones de operación y de la concentración y componente de la alimentación. Existen otros componentes de la alimentación -

✓

que hacen más versátil el proceso en cuanto a propiedades del polímero se refiere. En los procesos Solvay así como en el de Montéuison y en algunos más, usan en su alimentación un componente llamado "telógeno", el cual no es más que un agente de transferencia de cadena, cuya función es triba en regular el peso molecular del polímero, y esto en función de la concentración de agente transferente. A grandes rasgos, lo que hace el telógeno, es interrumpir las cadenas poliméricas en formación, a determinadas longitudes, lo que da como resultado una uniformidad de peso molecular promedio; el hidrógeno, acetileno y compuestos de tipo polar son ejemplos clásicos de telógenos. En el proceso Ziegler de baja presión, se estima que es posible controlar el peso molecular de este producto dentro de un rango de 10 000 a 2 000 000, por lo que este producto puede alcanzar el mismo peso molecular de un polietileno de alta presión (50 000).

Para controlar la densidad, se usa un comonomero, de cuya relación monómero/comonomero, resulta un copolímero básicamente polietilénico de densidad determinada; este comonomero, es otro componente de la alimentación que ayuda a regular la densidad del producto polimérico, desde luego, acompañado también por las condiciones de presión y temperatura. En el proceso Indiana, si se desea un polímero de baja densidad, se carga una baja proporción de etileno/comonomero a la temperatura de reacción, obteniéndose copolímeros con densidades de 0.94 g/cc a 0.96 g/cc. El propileno es el comonomero más usado.

Las concentraciones de catalizador, agente de transferencia y comonomero, aunados a las condiciones de operación apropiadas de presión y temperatura, dan como resultado el polímero deseado.

✓

* El catalizador en el proceso de polimerización polie-
tilénica, representa el factor más importante de la fabri-
cación, ya que de él dependen, la calidad del producto, y
por ende sus propiedades, y aún más las etapas del proce-
so y las condiciones de operación en la fase de polimeri-
zación. Los catalizadores se usan tanto en procesos de al-
ta como de baja presión. En los procesos de alta presión,
mas bien el catalizador es realmente un promotor agotable
en cuanto a cantidad se refiere, debido a que no guarda -
las características propias de un catalizador; el promo-
tor inicia y promueve la reacción participando a la vez -
del producto polimérico, esto es, entrando en la composi-
ción del producto, por lo que al final de la etapa de po-
limerización el promotor se termina; y en nuevas etapas -
de polimerización y al principio, es necesario adicionar -
constantemente el promotor. En estos procesos de alta pre-
sión, generalmente se usa el sistema "catalizador" del -
proceso ATO el cual ofrece dos opciones; puede ser tan so-
lo oxígeno, o una mezcla de oxígeno y solución de peróxido-
s, ambos se pueden usar. Los peróxidos más comunes son:
peróxido de diterbutilo, perbenzoato de terbutilo y el --
peróxido de decanoilo.

* - En procesos de alta presión, se pueden conseguir mode-
radas variaciones en las propiedades del producto, varian-
do la concentración del " catalizador", la temperatura y
la presión de polimerización. Y esto es de particular im-
portancia, porque en esta forma, el índice de fusión, que
está en razón inversa al peso molecular medio numérico, -
se puede controlar dentro de límites bastante amplios: 0.2
a 30 aproximadamente. Ahora, es importante la variación -
de concentración del "catalizador", y en la misma forma,
la concentración del mismo dentro del sistema reaccionan-
te, si se toma en cuenta que al final de la etapa polime-
rizante, el producto contendrá cierto material derivado -
directamente del catalizador. Esto debe tenerse presente,
pues si el producto polimérico tuviera una gran cantidad

de oxígeno en su estructura química; para los usos eléctricos del polietileno, el material tendría un factor de potencia elevado. La elección del "catalizador" es también un factor importante, ya que de esta depende la temperatura de iniciación de reacción, y en última instancia, catalizador y temperatura, dependen ambos de las propiedades del producto que se desee obtener. Cuando la reacción se lleva a cabo con oxígeno exclusivamente, la temperatura de iniciación es aproximadamente de 330 °F; por otro lado, cuando se emplea la solución de peróxido, la temperatura de iniciación esta entre 265 °F y 390 °F. La opción de estas temperaturas, y por tanto del "catalizador", en la etapa polimerizante redunda en la calidad del producto polimérico, por que existe una relación entre las propiedades ópticas del polímero y la conversión por paso de etileno, ya que estas varían inversamente con el incremento de temperatura. Esto es, mejores propiedades ópticas se logran cuando disminuye la conversión; debido a que la temperatura aumenta la velocidad de reacción y por lo tanto la conversión.

* Los catalizadores para procesos de baja presión, ofrecen un sinnúmero de características que determinan su uso en la obtención de un polímero en particular. Existen por lo menos dos tipos de catalizadores generales:

a).- Catalizadores de óxidos metálicos derivados de elementos de transición. El óxido se soporta sobre una base de sílica-alúmina, y lo usan por ejemplo, Phillips Petroleum Co, y con ligera variante en la base también por Standard Oil Co. (Indiana).

Los catalizadores soportados como en el caso del proceso Phillips, contienen entre 1% y 3% de óxido de cromo sobre sílica o sílica-alúmina. Cuando la base de alúmina

✓

se trata con ácido fluorhídrico, en lugar de los soportes anteriormente mencionados, produce un catalizador considerablemente diferente en cuanto a los pesos moleculares obtenidos se refiere. La actividad del catalizador se incrementa, cuando la fracción en peso de óxido de cromo en el catalizador se incrementa hasta 2% o 3%, únicamente, ya que un incremento mayor no cambia la actividad. Este tipo de catalizadores se deben activar antes de usarse, mediante el contacto del material finamente dividido con aire por varias horas a temperatura entre 750 y 1 550 °F. (específicamente 980 °F). Esta temperatura es muy importante porque cuando se incrementa, el catalizador resultante produce polietilenos de bajo peso molecular; pero se obtienen altos rendimientos de producto polimérico para una dada cantidad de catalizador. Es de interés saber que el promotor se desactiva cuando entra en contacto con la atmósfera a condiciones ambientales. Cuando el catalizador se trata con monóxido de carbono, etileno, parafinas ligeras u otras olefinas ligeras o compuestos oxigenados, se obtiene un compuesto que es activo a temperaturas tan bajas como de -60 °F. Sin este tratamiento el catalizador es activo a 60 °F o mas. Las variables de operación del proceso también afectan la función del catalizador de óxido de cromo. Las altas presiones incrementan el peso molecular del polímero y se incrementa la velocidad de polimerización. Las altas temperaturas producen polímeros de bajo peso molecular y cantidades pequeñas de los dos pesos moleculares promedio. La velocidad máxima experimental de polimerización se encuentra a 265 °F. Otro aspecto que influye en el papel del catalizador es, la concentración de etileno disuelto en el solvente, la cual es función de la temperatura, dado que a mayores temperaturas, se producen decrementos en la concentración de etileno disuelto y decremento en las cantidades quimiadsorbidas de etileno, sobre la superficie del catalizador. Un factor que también es necesario tener en cuenta, es que este tipo de catalizador tiene propiedades abrasivas, lo que produce problemas de mantenimiento mecánico en los sellos de la bomba -

que impulsa la alimentación.

Otro catalizador soportado como el que usa Standard Oil Co, es el que contiene 8% de molibdeno sobre alúmina. Es importante saber que en este tipo de promotor, un decremento en el tamaño de partícula del catalizador, incrementa la viscosidad específica (y de aquí el peso molecular) del polímero, por lo que es importante especificar la finura del grano con respecto a las propiedades que se desean del polímero. El catalizador se activa con una corriente de hidrógeno a una temperatura entre 800 y 900 °F. Cuando se incrementa la presión del hidrógeno durante la activación desde cero a 75 psig, se incrementa la velocidad de activación en un 40%, pero mayores incrementos de presión ya no afectan la velocidad de activación. Esto se efectúa en solo 30 minutos. Otra forma de activación es por medio de sodio o hidruros. Estos tienen tres funciones:

- a).- Reducir y activar el catalizador agotado.
- b).- Eliminar venenos del catalizador en el sistema.
- c).- Entrar directamente al proceso catalítico.

La actividad de estos catalizadores disminuye a medida que continúa la polimerización, pero el catalizador se puede reactivar por completo. Los depósitos sobre el catalizador se consumen a 910 °F, y este se puede reactivar con hidrógeno nuevamente. Como se ve, una planta de polimerización debe contar con equipo adicional para el tratamiento del catalizador, lo que hace aumentar el tamaño y costo de la planta. El equipo para activación y reactivación no se encuentran en los diagramas de flujo reportados, ya que esto constituye otro tipo de equipo.

- * b).- La preparación de los catalizadores no soportados es todavía un arte, por las variaciones en su preparación que tienen un efecto significativo sobre los polímeros producidos. Se preparan mezclando un alquil-aluminio,

con tetracloruro de titanio bajo condiciones controladas. Este tipo de promotores se les llama frecuentemente catalizadores Ziegler. El uso de ellos depende de las propiedades que se deseen del polímero así como del equipo disponible para manejarlos. Los compuestos de alquil-aluminio se inflaman espontáneamente, por lo que se requiere mucho cuidado en su manejo. Además, los componentes del catalizador son extremadamente reactivos con el agua y el oxígeno; por lo que solamente se requieren trazas de catalizador, el cual se transporta al sistema reaccionante mediante un solvente cuidadosamente tratado, formando una solución diluida con el catalizador bajo condiciones que permiten manejarlo con seguridad. Esta operación requiere equipo adecuado y de máxima seguridad; el equipo de recuperación y activación no es necesario ya que el catalizador al final del proceso se destruye con agua. Como se aprecia el catalizador tiene una ingerencia directa sobre el equipo de la planta y casi determina el tamaño y costo de la misma. >

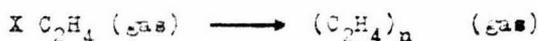
Los compuestos organo-alumínicos más usados comercialmente para la producción de polietileno, son: (1) Trietil aluminio, que produce polietileno altamente lineal; (2) tri-isobutil-aluminio, que produce un polímero de baja densidad que posiblemente tiene cadenas de longitud corta (3) tri-nbutil-aluminio; y (4) Haluros de alquil-aluminio. En la preparación del catalizador Ziegler también intervienen varios compuestos de metales de transición, el tetracloruro de titanio es el más usado. Los compuestos de alquil-aluminio reducen el estado de valencia del titanio de +4 a +3 y posiblemente hasta +2. El catalizador final es probablemente un complejo de haluros de alquil-aluminio y haluros de alquil-titanio. El grado al cual el titanio se reduce tiene un efecto importante sobre el polímero producido. Cuanto mayor es la reducción, mayor es el peso molecular del polímero obtenido. El grado de reducción depende de la relación alquil-aluminio /titanio en -

el catalizador. En la preparación de un catalizador sólido, el tipo de superficie y el grado de reducción del titanio localizado sobre la superficie son consideraciones muy importantes. El grado de reducción varía igualmente con la distancia de la superficie de contacto. La velocidad de polimerización está igualmente relacionada con la proporción del alquil-aluminio /titanio en el catalizador final. En general bajas proporciones producen altas velocidades de polimerización.

En algunos procesos como el DSM (proceso compacto) se hacen innecesarias algunas operaciones corriente abajo como es la eliminación de parafinas, control de viscosidad y recuperación del catalizador; todos estos aspectos dependen en grado sumo de la calidad y actividad del catalizador. Ahora, la actividad se refleja en la conversión por paso de etileno, así como en el tiempo de residencia de la reacción. Para eliminar estas etapas del proceso, es necesario entonces que el catalizador sea muy activo de manera que se utilice una cantidad muy limitada, y por tanto, sea innecesario recuperarlo del polímero. Esto es un aspecto importante porque de aquí se desprende que el equipo de la planta es una función de la calidad y actividad del catalizador, además, que también de este dependen las condiciones de operación y las propiedades del polímero producido. (21,28,34,36,37,41,51).

b).- Polimerización.

× En el aspecto polimerización uno de los principales problemas planteados en la producción del polietileno, es el relacionado con la manipulación de los gases a alta presión, y más especialmente, el control de la polimerización altamente exotérmica:



$$H_{298}^{\circ} \text{ O}_K = -22 \text{ kcal/mol C}_2\text{H}_4$$

$$F_{298}^{\circ} \text{ O}_K = -12 \text{ kcal/mol C}_2\text{H}_4$$

✗ Estas cifras de calor y energía libre dependen, en -- cierto grado, de la presión y la temperatura, pero en to-- das las condiciones es grande el calor de polimerización, por unidad de masa, comparado con los calores producidos_ en la formación de otros polímeros, como se indica a con-- tinuación:

Monómero:	Etileno	Isobutileno
Calor de polimerización cal/gr:	800	228
Monómero:	Estireno	Metacrilato de metilo
Calor de polimerización cal/gr:	164	129

✗ La eliminación de este calor de reacción es uno de los problemas más importantes en el control de la polimeriza-- ción. Por ejemplo: la polimerización adiabática de 1/2 de_ una masa de etileno confinada, pone en libertad aproxima-- damente 8 cal/gr de toda la masa y eleva su temperatura - aproximadamente 10 °C, lo que produce una aceleración de_ la reacción, pero al mismo tiempo disminución en el peso_ molecular del producto. Aparte de la disminución en el pe_ so molecular, que resultaría de una elevación no controla_ da de la temperatura, durante la polimerización, pueden - producirse otras reacciones de descomposición del etileno si la temperatura sube demasiado. Un aumento de temperatu_ ra produce un aumento en la presión que puede alcanzar - los límites de explosión. Este efecto de temperatura tie_ ne lugar tanto en procesos de alta como de baja presión, _ provocando como ya se mencionó, un aumento en la rápi_ dez de polimerización, con una consiguiente disminución en la longitud de la cadena. Por otro lado de la temperatura de polimerización va a depender también la elección del cata_ lizador. (2)

✓

Existen varios factores, de los cuales depende la evolución de calor en el reactor y por ende el aumento de temperatura. Estos factores son:

- a).- La conversión por paso en el reactor, definida como moles de etileno polimerizado por una dada cantidad de solución.
- b).- Capacidad calorífica media de la solución alimentada.
- c).- Disipación del calor del reactor.
- d).- Energía suministrada por el agitador, en el caso de un reactor de tanque agitado, la cual es probablemente pequeña comparada con otros valores de energía para el proceso.

El aspecto más importante de todos estos factores, es el relacionado con la disipación de calor del reactor, en lo que se refiere a equipo, ya que la conversión depende de las condiciones de operación del reactor, la capacidad calorífica media es una función de la naturaleza de la solución y la energía suministrada por el agitador puede considerarse mínima.

En procesos catalíticos, el calor exotérmico de la reacción se libera sobre la superficie del catalizador. La transferencia entonces se efectúa de la superficie del catalizador al seno de la fase líquida. En procesos no catalíticos, la transferencia ocurre de la masa polimerizante hacia el exterior a través de la pared del reactor. La transferencia de calor en el reactor se efectúa a través de la pared, por lo que es importante que esta se mantenga limpia de obstrucciones. En este tipo de polimerización, parte del polímero tiende a adherirse a la pared del reactor y equipo adicional, debido a la rugosidad de la superficie y la viscosidad del producto, lo que afecta la temperatura de pared así como la eficiencia de la transferencia de calor. Las condiciones del producto en

cuanto a viscosidad se refiere, son importantes porque -- cuanto mas viscoso sea el producto y mayor la cantidad -- producida, la dificultad para sacar el polímero del reactor será mayor así como también la acumulación. El evitar la acumulación quiere decir reducir el tiempo de limpieza para el reactor, sino es que se elimina, y de esta manera también el control de temperatura del reactor se hace mas fácil en ausencia de parafinas aislantes. En el diseño del reactor de polimerización, la temperatura del fluido en la transferencia de calor es un importante factor de diseño. Formalmente la dificultad de controlar la evolución de calor significa no sólo una baja calidad del plástico, sino también temperaturas incontrolables y reacciones de violencia explosiva. Esto hace que las velocidades comerciales de polimerización se vean limitadas por la -- transferencia de calor. ✎

✎ Respecto a la presión, esta influye en forma diferente para ambos procesos, de alta y baja presión. En procesos como el Ziegler de baja presión, si aumenta la temperatura como a 212°F y la presión a 1055 psig, resultarán polímeros de cadena corta y en casos extremos butileno. Un aumento moderado de presión, si ayuda convenientemente en la formación del polímero (200 psig), pero mas allá del límite, se formarían los productos ya mencionados. En el proceso Standard Oil Co. (Indiana) la presión no es crítica, solamente debe ser suficiente para darle solubilidad al etileno en el solvente (Xileno) a la temperatura del reactor. El polietileno fabricado a alta presión requiere para ello un promedio de 30 000 psi, la mas alta presión para una operación química continua. Para poder operar sucesivamente como tal, debe mantenerse en constante movimiento, a la vez de mantener un estricto control de temperatura, que no solamente implica equipo de aleaciones especiales y maquinaria de diseño también especial, sino también un conocimiento especializado en lo que se refiere a equipo de alta presión. No solo el reactor debe sopor--



⑧

tar las altas presiones, sino también todo el sistema -- de conducción sujeto a esta variable, cuyos ductos deben cumplir con especificaciones de presión y temperatura -- que los haga seguros, resistentes y duraderos. Viene al caso citar, la planta ATO Plastique, cuya tubería que -- conduce la alimentación de etileno debe soportar una presión de 1030 psi.

* La presión en estos procesos es doblemente útil, por que hace posible el producto de alto peso molecular deseado y proporciona rapidez a la reacción. Las bajas presiones en estos procesos, da como resultado bajos pesos moleculares promedio. Continuamente los avances en la -- tecnología, han elevado progresivamente el nivel en cuanto a operaciones de alta presión se refiere. En la práctica de hoy día se excede de 30000 psi en comparación -- con 10000 psi antes de 1940, y la calidad de los plásticos revela esto.

* Los polietilenos adecuados para uso como plásticos, se conocen en la actualidad en una amplia gamma de propiedades físicas que dependen del peso molecular y de la estructura molecular, factores que desde luego se ven afectados por la presión y la temperatura en el proceso de polimerización. Según los usos a que se destinen el polietileno, la selección del grado o tipo del polímero se ha de basar en el exámen de estas propiedades: Resistencia mecánica, permeabilidad a los gases, resistencia a temperaturas bajas, caracteres de agrietamiento bajo tensión extrirado en frío y facilidad de elaboración. La elección se hace a base del peso molecular y la cristalinidad, como lo muestran las curvas comparadas de la siguiente figura 2. (2).

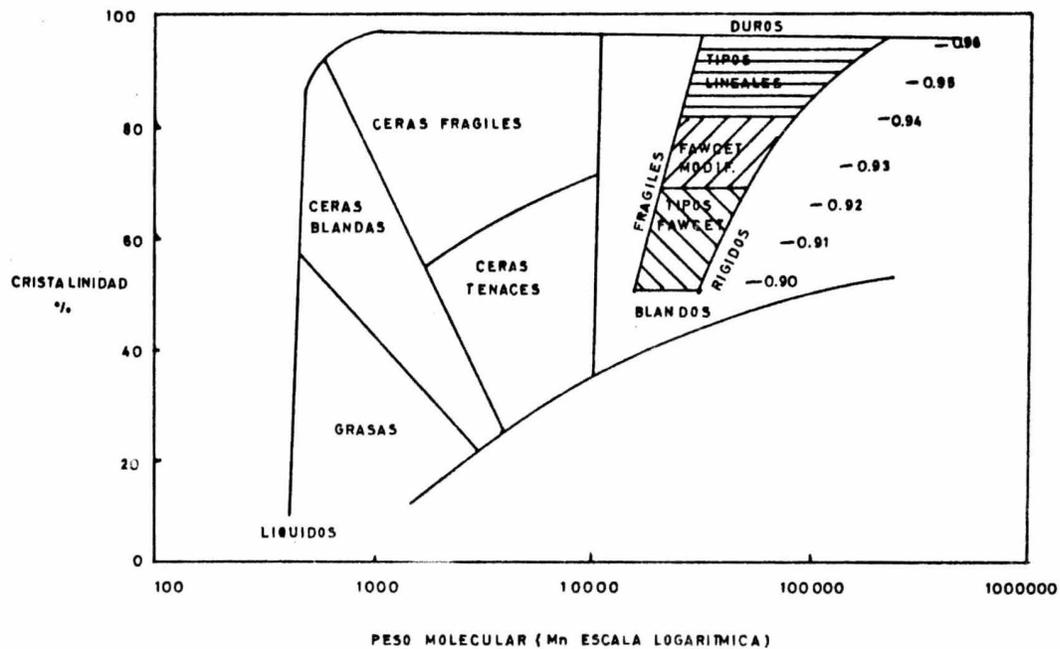


FIG. 2

* < La sección somerera demuestra las diferencias que se observan en los tres tipos de polietileno clasificados, - por los métodos de fabricación. Los polímeros varían de blandos a duros, con aumento de la cristalinidad o la densidad; es evidente función de la simetría creciente de las cadenas moleculares durante la progresión desde los tipos clásicos de FAWCET (alta presión), de cadenas muy ramificadas, hasta los polietilenos representados por Ziegler, Phillips o Standard Oil, de Indiana, (todos de baja presión) pasando por las modificaciones del proceso FAWCET - la variación desde frágiles a rígidos, que depende del peso molecular, refleja también una mejora en la temperatura de fragilidad y en la resistencia al agrietamiento con tensión en los distintos materiales.

* Como se ve, el peso molecular y la densidad (cristalinidad) son aspectos muy importantes en la fabricación del polietileno, ya que de estas propiedades dependen todas - las demás, y a su vez estas dependen de las condiciones de operación de presión y temperatura, es por esto que se hace necesario analizar un poco más a fondo la importancia del peso molecular y la densidad.

* Como en todos los polímeros, el peso molecular es un factor de gran importancia en la tecnología del polietileno. Se requiere que el peso molecular tenga un cierto valor límite, con objeto de que el polímero no sea un material quebradizo sino un plástico resistente y con propiedades mecánicas adecuadas. No debe olvidarse que el peso molecular se ve muy afectado por la temperatura de polimerización y cuando la reacción es catalizada se ve incluso también afectado por la temperatura de activación del catalizador, como lo muestran las figuras 3 y 4.

* Un plástico polietilénico no sólo debe tener un peso

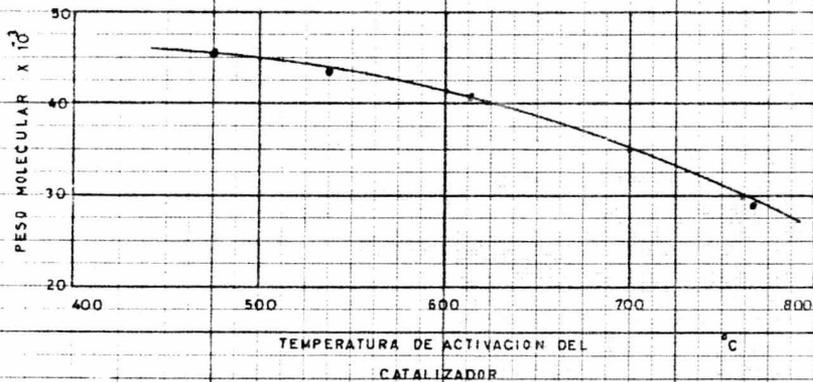


FIG. 3

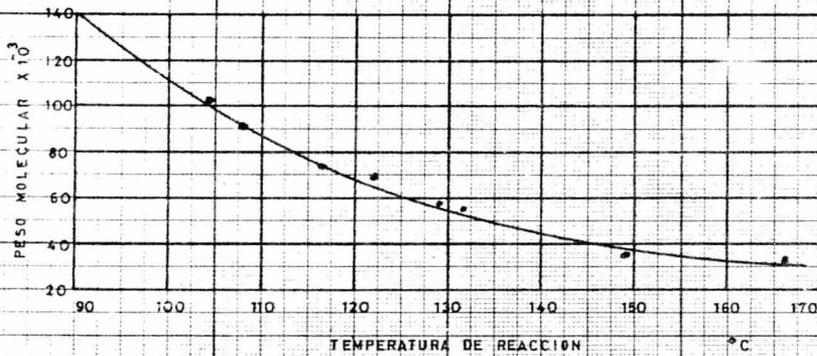


FIG. 4

molecular adecuado, de acuerdo al uso al que se le destina, sino que la calidad del plástico también se ve afectada por la uniformidad del peso molecular. Un rango angosto de pesos moleculares implica propiedades del plástico más definidas y uniformes en toda la resina. Este hecho ha sido una parte integral del programa para el mejoramiento del polietileno; esto hace que el control de las condiciones de operación del proceso sea crítico. La distribución del peso molecular afecta las propiedades de torsión del material; el mercado del moldeo por inyección prefiere una estrecha distribución para evitar el efecto de torsión al mínimo. Por otro lado, los fabricantes prefieren una distribución amplia para incrementar las proporciones de extrusión y moldeo.

* Para propósitos comerciales, generalmente los polietilenos con diferentes pesos moleculares se caracterizan por las diferencias en los índices de fusión a medida que aumenta el peso molecular, la fluidez en términos del índice de fusión, disminuye; entre menor sea el índice de fusión, mayor será el peso molecular. Otro criterio de valor para el peso molecular es la viscosidad intrínseca o inherente, determinada en solución diluida y a una temperatura elevada.]

* Además del peso molecular, el factor más importante en la regulación de las propiedades del polietileno, es la densidad.

* En general, las cadenas del polímero en el polietileno no son simples esqueletos parafínicos, aunque contienen una cantidad de imperfecciones o elementos estructurales que influyen en las propiedades del polietileno. Considerando que el polietileno es un hidrocarburo puro, este tiene buenas propiedades dieléctricas con un factor de

potencia bajo.

Todos los polímeros polietilénicos comerciales, presentan algunas variaciones con respecto a la cadena recta parafínica del hidrocarburo, en especial los tipos de resina con densidades menores, los cuales tienen un gran número de cadenas cortas ramificadas, unidas a ellos. Se ha encontrado que estas cadenas son principalmente grupos etílicos y butílicos. Cuando se encuentran presentes en grandes cantidades tienden a determinar el grado de cristalización en el polímero, es decir, la relación entre el polímero cristalino y el amorfo, y de esta manera se definen las otras propiedades, las cuales están relacionadas con la densidad. En la tabla 1, se indican algunos ejemplos de la estructura con cadenas laterales en diferentes polietilénos. (Ver la fig. 5). (1,4)

El efecto de estas cadenas laterales sobre el porcentaje de material amorfo en el polímero, se muestra en la figura 6. (1)

También existe una tendencia de la densidad a disminuir cuando el peso molecular es superior (Fig. 7), aún en el caso de los polietilénos con ramificaciones. La ramificación de la estructura molecular del polietileno afecta la rigidez y la dureza. La ramificación de cadenas cortas reduce estas propiedades. La ramificación de cadenas largas adiciona elasticidad y resistencia, que podrían ser importantes en la manipulación del polímero en estado de fusión. El grado de cristalinidad varía inversamente con la cantidad de ramificaciones. Esto conduce a pensar que tanto la longitud de las ramificaciones como la proporción de ellas juegan un papel importante en la determinación de las propiedades del plástico. (4)

Tabla 1

Ramificaciones etílicas, butílicas y totales en los polímeros del etile no.

Polímero	Número de Ramificaciones por cada 1000 Átomos de carbono.			
	Número total (CH/1000 c)	Etilo (Et./1000 c)	Butilo (Bu./1000 c)	Etilo + Butilo
Alkathene 200 (a)	33	23	10	33
Alkathene 70	31	19	7	26
Alkathene 20	30	20	8	28
Alkathene 7	28	19	6	25
Alkathene 2	24	15	8	23
Alkathene 0.2	22	11.5	8	19.5
Alkathon 10 (b)	20	12	7	19
DYNH (c)	27	17	9	26
Marlex 50 (d)	2.5	Ninguno Determinado	-	-
Hifax (e)	7	5	0	5
Hostalen (f)	7	5	0	5

a).- Alkathene, polímero de densidad inferior de la I.C.I.

b).- Du Pont.

c).- DYNH, baquelita (U.C.C.)

d).- Marlex densidad superior de la Phillips.

e).- Hifax, Hercules Powder Co.

f).- Hostalen Hoechst, densidad superior.

(Datos de; J. Polymer. Sci. 569, 34, 1959)



DENSIDAD BAJA

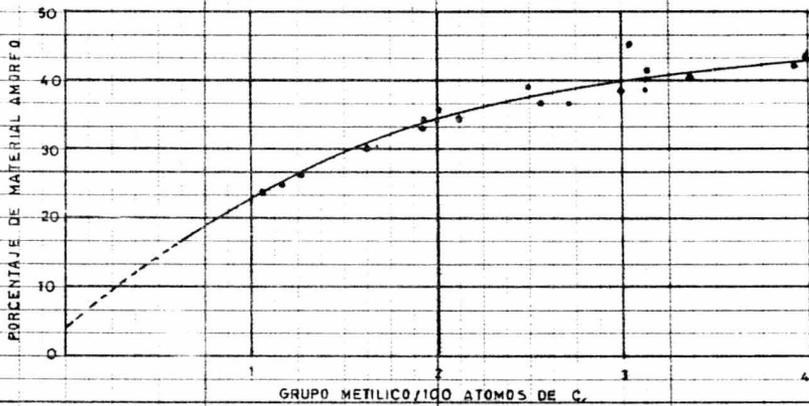


DENSIDAD MEDIA

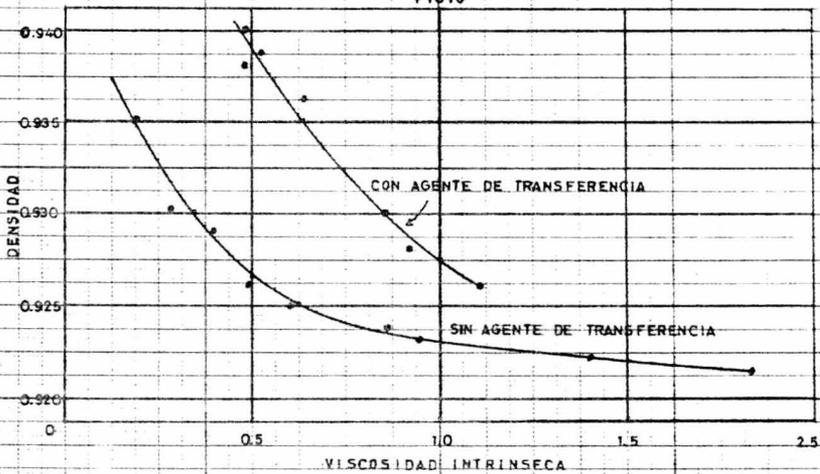


DENSIDAD ALTA

FIG. 5



EFFECTO DE LAS RAMIFICACIONES CON RELACION AL CONTENIDO DE MATERIAL AMORFO
FIG. 6



EFFECTO DEL PESO MOLECULAR CON RELACION A LA DENSIDAD DEL POLIETILENO
FIG. 7

Ya se ha visto como la variación de las propiedades estructurales de los polietileno de origen a productos con diferente cristalinidad y densidad. Ahora se explica más los cambios en las propiedades, que son regulados por las alteraciones de la densidad.

Estos cambios se pueden resumir como sigue. El aumento de la densidad se encuentra correlacionado con:

- a).- Aumento en la resistencia al calor (temperatura de ablandamiento).
 - b).- Mayor rigidez y resistencia a la tensión.
 - c).- Menor permeabilidad a los gases y los vapores.
 - d).- Mayor resistencia a los solventes, especialmente del tipo de los hidrocarburos.
 - e).- Disminución de la resistencia al impacto cuando los índices de fusión son altos. (bajo peso molecular).
- En estos términos, los materiales con densidad inferior son generalmente más duros que los tipos de densidad superior.
- f).- Generalmente una transparencia ligeramente menor.

Las diferencias de densidad entre todos los grados de resinas son muy leves, pero estas pequeñas diferencias influyen en el moldeo o laminación y duración del producto, por el servicio que éste presta.

* En la fabricación del producto polietilénico, las condiciones de operación son una función de las propiedades del producto que se desea obtener, tomando la densidad y el peso molecular como criterios para establecer las propiedades del polietileno deseado; lo que define así mismo las condiciones de operación de proceso. Por otro lado la regulación de ambos criterios, densidad y peso molecular, ofrecen una gran variedad de interacciones que afectan las demás propiedades. Se ha demostrado que

aumenta la temperatura de fragilidad al aumentar el peso molecular del polietileno. Además, una cristalinidad muy alta combinada con un peso molecular relativamente bajo, da por resultado productos frágiles. Como un polímero lineal en estado de fusión posee una viscosidad considerablemente más baja que un polietileno de FAWCETT, de la misma viscosidad reducida (en solución), se deduce que al aumentar la cristalinidad del polietileno lineal, se necesita un peso molecular más alto para evitar la fragilidad asociada con la alta cristalinidad.

* Las propiedades de los polietilenos descritas en la tabla 2, indican los campos de aplicación apropiados para los diversos productos. Por ejemplo: las propiedades que permiten la formación de una buena película, son la poca viscosidad de la masa fundida, buena barrera para el vapor y claridad en secciones finas, la cual se traduce en alto índice de fusión, poca permeabilidad a los gases y mínima cristalinidad o densidad, equilibradas con la permeabilidad deseada. La producción de filamento requiere buen estirado en frío, viscosidad restringida de la masa fundida, y buena resistencia, esto es alta elongación, índice de fusión intermedio y alta resistencia a la tracción.

* Consideraciones como las anteriores son las que se tienen que tomar en cuenta para la producción de un tipo de polietileno, lo que condiciona a su vez las variables de operación del proceso. Las condiciones de operación del proceso no solo afectan al equipo, que como en el caso de la temperatura puede provocar reacciones incontrolables de violencia explosiva, sino también las propiedades del producto polimérico; factores a los que es necesario conceder mucha atención en el diseño y manejo del proceso. (2,4,36,34,28,21)

Tabla 2

Propiedades de polietilenos sólidos

Propiedad	Método de ensayo	Tipo Fawcett (a)	Tipo Fawcett Modificado (b)	Tipos Lineales (c)
Índice de fusión g/10 min.	ASTM-1238-52T	0.2-30	0.7 - 12	0.1 -4.0
Densidad (g/c.c.)	Medición directa	0.90-0.925	0.925-0.94	0.94-0.96
Resistencia a la Tracción (Kg/cm ²) (d)	ASTM-638-52T	84 - 246	105- 203	196-386
Elongación (%) (d)	ASTM-638-52T	400 - 650	100 - 400	100-800
Rigidez Kg/cm ²	ASTM-747-50	770 - 1890	2810 - 3515	3515-9840
Resistencia al agrietamiento con tensión	Tiempo de falla, valores relativos.	1	5 - 10 (e)	10 y más (e)
Punto de fusión del cristalito. (°C)	Microscopio de Polarización	108 - 120	-----	126-135
Permeabilidad a los gases (velocidad a través de películas comparables.)	Valores Relativos.	1	1/2 - 1/3 (e)	1/3
Constante dieléctrica (50 mc)	ASTM-150-54T	2.25 - 2.4	2.25	2.2-2.3
Temperatura de fragilidad (°C)	ASTM-746-55T	-30 a -55	< -70	< -140 -100 (a)
Factor de disipación. (tan δ) (50 mc.)	ASTM-150-54T	0.0002	0.0002	0.0002

a).- Polietileno del método clásico a alta presión.

b).- Polietileno obtenido por modificación del proceso Fawcett: ----- Alathon 34, Alathon 37, Alkathene HD y resina DND-0400 de Polietileno Bakelite.

c).- Polietilenos preparados por los procesos Phillips y Ziegler.

d).- Depende de la velocidad de Tracción; los valores dados son comparativos.

e).- Valores calculados.

C).- Terminado.

Todas las propiedades mecánicas del polietileno son sensibles a la historia térmica del ejemplar. En el grado de cristalización influye notablemente la velocidad de enfriamiento durante la solidificación del producto fundido, al igual que sucede con los metales y otros materiales cristalinos. Si el material se enfría rápidamente desde el estado fundido, esta operación se efectuó al terminar la fase de polimerización con el objeto de darle una presentación comercial adecuada. Como el producto es termoplástico, es fácil de fundir y darle la forma conveniente que requiere el mercado para su venta y manejo, y el sólido tiene densidad y cristalinidad menores, por consiguienteses mas blando y más flexible y por lo menos al principio, es más resistente al agrietamiento a bajas temperaturas y al agrietamiento en presencia de líquidos orgánicos. Por otro lado, es probable que contenga más tensiones internas. El enfriamiento lento partiendo del estado fundido o el recocido de la muestra, por ejemplo, por tratamiento en agua hirviendo, da un producto más cristalino, mas duro y algo mas quebradizo; pero el sólido puede estar sometido a menos tensiones y es menos probable que se produzcan cambios lentos en las dimensiones al elevarse después la temperatura. Se menciona esto porque normalmente en la fabricación el material fundido se enfría rápidamente.

La oxidación térmica del polietileno es importante en el estado fundido, porque incluye sobre el comportamiento en los procesos de tratamiento, y en el estado sólido porque fija límites a ciertos usos. Los principales efectos de la oxidación del polietileno son variaciones en el peso molecular que se manifiestan primero por cambios en la viscosidad, y cuando son mas intensos, por deterioro en la resistencia mecánica, variación en las pro

pieudas eléctricas (especialmente aumento en el factor de potencia), desarrollo de olor rancio y cambio de color al amarillo pardo, y en casos extremos al negro.

En la parte final del proceso no solo es necesario considerar el tratamiento del producto final sino también conceder atención al solvente que en algunos procesos se usa además de ciertos cuidados al equipo.

En procesos donde se usan solventes como es el caso - por ejemplo del Phillips y otros más, el solvente se recupera y se vuelve a utilizar, esto quiere decir entonces, que el solvente se debe purificar secándolo adecuadamente ya que el agua es un veneno para el catalizador. Las plantas que usan el proceso Phillips son altamente instrumentadas. Como ejemplo de ello, se usa un analizador de infrarrojo que determina la pureza del etileno en la alimentación midiéndose el contenido de humedad y oxígeno para -- proteger al catalizador de un envenenamiento. El solvente entonces es muy importante en lo que a pureza se refiere, y más aún en el aspecto de purificación después de una recuperación, ya que como se aprecia, de la pureza del solvente recuperado dependerá la vida del catalizador y el óptimo rendimiento de este último.

Las especificaciones mecánicas del equipo deben ser - inmejorables debido a que la temperatura y la presión ejercen efectos sobre el equipo, pero también es importante tomar en cuenta los efectos de agentes químicos que influyen en la conservación del equipo; es el caso por ejemplo del proceso Ziegler. Después de la fase de polimerización el catalizador sólido se debe eliminar, por lo que se inactiva primero con alcohol, y después con agua. La acción del alcohol produce una reacción sobre el catalizador desplazando al grupo alquilo que forma la molécula de

polietileno. El grupo alcoxi del alcohol después ataca — al catalizador. En esta operación, se forman hiluros de hidrógeno, cuyos efectos de corrosión exigen para el equipo materiales apropiados de construcción, tales como acero inoxidable, con objeto de prevenir la corrosión excesiva. El tratamiento subsecuente del catalizador orgánico de aluminio y titanio con agua, produce alúmina y dióxido de titanio.

Un efecto secundario, se tiene en estas fases finales del proceso cuando al tratar de destruir o separa el catalizador, como éste es de base metálica, el producto final resulta con trazas de metal que hace que el producto polietilénico sea menos aislante, o sea que tenga poca resistencia eléctrica, lo que se traduce en un aumento del factor de potencia. (20,16)

e.- Innovaciones tecnológicas en los procesos de fabricación de polietileno.

A fines del siglo XIX y principios del XX, los grandes descubrimientos como la máquina de vapor, los motores de explosión interna, las aplicaciones de la energía eléctrica, etc., hicieron que se fomentara la investigación para la aplicación de los descubrimientos, hecho que trajo a su vez como consecuencia, la evolución paulatina de las diferentes tecnologías industriales que tienen a una superación continua en los sistemas productivos.

La propia evolución de este proceso es al que llamamos industrialización, y a medida que transcurre el tiempo, es más acelerada y la forma en que son aprovechados todos los factores en que se apoya, se alcanza un determinado desarrollo tecnológico y económico.

La aparición de las poliolefinas constituye sin lugar a duda, el mayor acontecimiento en los últimos años en la industria de los plásticos. El progreso de la industria de los productos químicos derivados del petróleo, ha dado origen a la producción abundante de las olefinas, las cuales pueden hacerse reaccionar con otros compuestos químicos, para formar una gran cantidad de productos diferentes. Sin embargo, únicamente por polimerización, estas olefinas pueden transformarse en productos de gran valor, sin que sea necesario el consumo de una cantidad equivalente de otros productos químicos, para dar lugar a la formación de productos comerciales, cuya composición química sea igual a la de los monómeros originales.

En la actualidad se conoce perfectamente bien la forma que los trabajos iniciales de Fawcett, Gibson y Perrin de la I.C.I. sobre el comportamiento del etileno sujeto a

presión, dieron lugar a la formación de un sólido ceroso que fué el precursor de las poliolefinas modernas. Esta investigación se ha transformado ahora en un caso clásico de la forma en que las investigaciones esencialmente de carácter fundamental, pueden dar como resultado un éxito comercial notable.

La cantidad de artículos que han sido publicados en la literatura científica, concernientes a los diferentes procesos para la polimerización de las olefinas, es por lo general escasa, y aún en el aspecto referente a los procesos de polimerización a presiones superiores, existe una escasez de descripciones autorizadas, ya sea de las plantas o de los procesos utilizados, lo mismo sucede con los procesos de baja presión, especialmente en lo que se refiere fundamentalmente al catalizador, que es el aspecto más importante en este tipo de procesos para la fabricación de polietileno a baja presión. En los procesos no catalizados, sin embargo, cierta información general se ha publicado por diversas fuentes, de tal forma que es posible lograr una idea de las características más importantes de los procesos, y de aquellas partes que contribuyen con mayor influencia, en el progreso tecnológico de la manufactura del polietileno. A continuación se mencionarán tales progresos o innovaciones tecnológicas, que han contribuido a mejorar los procesos de fabricación de resina polietilénica. Los avances en la tecnología de este polímero se darán partiendo de la base del proceso original; y por tanto serán de dos tipos; a)- innovaciones de procesos de alta presión y b)- innovaciones de procesos de baja presión.

a).- Proceso original.

Proceso de alta presión de I.C.I.

El proceso de alta presión de I.C.I., es todavía en la actualidad el procedimiento que se emplea con mayor

frecuencia para la producción industrial del polietileno. Debido a que este proceso emplea presiones sumamente altas en el reactor, se le ha dado el nombre de "proceso de alta presión".

En este proceso de la I.C.I., el producto normal de la planta de etileno, debe purificarse antes de que pueda utilizarse en la elaboración del polietileno. Se ha fijado en la especificación un valor mínimo comprendido entre 90% y 95% para la pureza del etileno, dependiendo de la clase de proceso empleado. Después de su purificación el etileno se polimeriza ya sea mediante el proceso de polimerización principal, o por medio de una alternativa conocida como proceso de polimerización con solvente.

En un caso típico, el etileno purificado se mezcla con 600 p.p.m. de oxígeno aproximadamente, y se comprime hasta una presión cercana a 22000-35000 psi. El oxígeno se utiliza como un iniciador mal llamado catalizador, y se consume durante la reacción. La mezcla se calienta a la temperatura de 375 °F y se alimenta a un reactor tubular de acero inoxidable. Una vez que la reacción se inicia, ésta prosigue con bastante rapidez, transformándose aproximadamente el 25% del etileno en un polímero de alto peso molecular. El gas se hace reaccionar isotérmicamente, y se provee de los medios especiales para mantener las condiciones isotérmicas esenciales de 375 °F.

El fluido del reactor pasa hacia el separador, donde el etileno que no se transformó se separa y se recircula hacia una fase intermedia del compresor para la carga de gas. Este etileno no contiene nada de oxígeno residual.

El polietileno líquido obtenido del separador es in--

coloso y de alta viscosidad. Este se enfría rápidamente y se solidifica a una temperatura cercana a 230°P. Las etapas finales del proceso son las de cortado, almacenamiento en depósitos, envasado y embarque.

Innovaciones.

1.- Una variante de este proceso y que constituye un adelanto es la polimerización por solvente, en donde se emplea un hidrocarburo aromático como solvente mezclado con agua. Este solvente compuesto disuelve tanto el etileno como el producto polimérico. Este solvente permite manejar con facilidad el polímero formado a la salida del reactor, lo que implica una ventaja en lo que se refiere a la limpieza del reactor. El solvente que en este caso puede ser benceno y agua, también protege el crecimiento de la cadena, regula la viscosidad del producto, regula el consumo de etileno en la reacción y ayuda a la transferencia de calor. En general, permite un mejor control de la reacción. También el solvente indirectamente influye en la determinación de las propiedades del producto polimérico.

2.- En el proceso original se usa como catalizador el oxígeno. En los procesos subsecuentes de alta presión ya sea de polimerización en masa o en solvente, se ha optado por manejar el oxígeno en forma de peróxido. Los compuestos más usados son peróxido de benzilo o peróxido de diterbutilo $(CH_3)_3C-O-O-C-(CH_3)_3$, también se ha reportado que se obtienen resultados análogos si se usan metales alcalinos como sodio o potasio. Por lo general usan oxígeno o peróxidos; el uso de cualquiera de ellos, dependerá de la temperatura de inicio que se desee en la reacción, para lo cual reporta la planta francesa ATO Plastique, que con oxígeno la reacción comienza a 330 °P., y con una solución de peróxido la temperatura de iniciación esta entre

265 °F y 390 °F. Recuerdese que la temperatura es una de los factores mas críticos que afectan en la determinación de las propiedades físicas y químicas del producto polimérico.

3.- Un aspecto más, es el uso de telógenos en la reacción de polimerización, los cuales no son otra cosa que mezclas de composición variable de distintos hidrocarburos ligeros, que pueden ser etano y propano. Algunas patentes estan generalmente basadas en el uso de telógenos o también llamados agentes de transferencia de cadena. Un agente de transferencia de cadena, XY, es capaz de reaccionar con cadenas en crecimiento, para formar productos cuya formula general es $X \left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n \text{Y}$. En la terminología de hoy en día, estos productos son generalmente llamados telómeros. En muchos casos los agentes de transferencia de cadena contienen hidrógeno activo ó atomos de halógenos. Ejemplos típicos son tetracloruro de carbono, cumeno, metil-propionato, acetaldehido y eterdietílico. El uso de los telógenos, se aplica frecuentemente para obtener polímeros de bajo peso molecular uniforme, además de que controlan el índice de fusión. Algunos como MITSUI TOATSU CHEMICAL, Inc. y la planta francesa ATO Plastique los usan en la Tecnología del polietileno de alta presión.

4.- Las presiones utilizadas en este tipo de procesos deben ser muy altas, y desde este punto de vista, se ve que la tecnología de las altas presiones ha mejorado considerablemente si comparamos en la práctica de hoy día que las presiones exeden de 30 000 psi con 10 000 psi antes de 1940, y la calidad de los plásticos revela esto.

En resumen, los avances en los procesos de polietileno de alta presión han sido mínimos, ya que todos los que existen de esta especie no son más que modificaciones del proceso original. Las condiciones de operación en esencia

son las mismas y los pasos del proceso continúan también_ siendo casi lo mismo. Realmente no existe un adelanto en_ el proceso en si, sino más bien en el equipo del proceso; nuevas aleaciones, mayor resistencia a las altas presiones mayor capacidad, etc.

b).- El nacimiento del polietileno, tuvo su origen en o_ peraciones de investigaciones de alta presión, resultado_ de ello es que se comenzó a fabricar en procesos donde se utilizaban altas presiones, por tanto, los procesos de al_ ta presión son los pioneros en la manufactura del polieti_ leno, de manera que los procesos de baja presión vienen a constituir en si, una innovación del proceso original.

El desarrollo industrial del proceso Ziegler para la_ polimerización del etileno, se lleva a cabo simultaneamen_ te por una multitud de diversas compañías en distintas -- partes del mundo. Debido a esto, no existe en la actuali_ dad un proceso Ziegler único, sino solamente una variedad de diferentes procesos, basados en los descubrimientos o_ riginales de Ziegler, del cual difieren, de acuerdo con - las condiciones económicas para las cuales hayan sido pro_ yectados, y sin duda alguna, dependen del ingenio y los - recursos disponibles para su desarrollo.

Actualmente y entre otros, Hoechst en Alemania, Hércu_ les en Estados Unidos y Shell en la Gran Bretaña, utili_ zan el proceso Ziegler para la producción del polietile-- no.

Proceso Original.-

Proceso Ziegler de baja presión.

El proceso Ziegler implica varias etapas diferentes, _ las cuales se pueden resumir como sigue:

1).- Preparación del catalizador.- Se prepara haciendo reaccionar un alquilo metálico como trietil aluminio (original), que sirve para promover la reacción y un cocatalizador que puede ser un metal finamente dividido, ó un derivado metálico que tiene por objeto controlar la polimerización; el resultado es el catalizador de polimerización. El cocatalizador fué en un principio níquel coloidal, posteriormente cobalto y platino, y por último titanio y Zirconio. Todos estos catalizadores se preparan por descomposición de trietil aluminio con cloruros metálicos en una reacción de tipo Grignard. La selección de los componentes primarios para preparar el catalizador y las condiciones en que esta reacción se efectúa, constituyen la primera etapa del proceso Ziegler.

2).- Polimerización.- Después de que se ha preparado el catalizador, este deberá ser puesto convenientemente en contacto con el etileno gaseoso. Tal como fué propuesto inicialmente por Ziegler, generalmente esta etapa se lleva a cabo en presencia de un hidrocarburo como medio inerte (diluyente diesel), en donde el etileno gaseoso tiene una solubilidad apreciable. En este diluyente, el tricloruro de titanio es insoluble. Se encuentra presente en forma de una fase sólida dispersa, mientras que el etileno generalmente se considera que se difunde en la superficie del tricloruro de aluminio, donde la polimerización se verifica. La temperatura de polimerización se mantiene abajo de 160 °F, y el polietileno se forma como una masa floculenta, en la que los diversos componentes que constituyen la mezcla del catalizador, se encuentran encapsulados o absorbidos. La presión se mantiene entre 14.7 y 100 psi.

3.- Purificación del polímero.- Las siguiente etapa, consiste en la destrucción del catalizador y la purificación del polímero, mediante la eliminación de los productos --

de descomposición. Esta parte del proceso esta sujeta a - muchas variaciones, aunque la propuesta originalmente por Ziegler, de destruir el catalizador mediante la acción - de un alcohol, es efectiva. Después del tratamiento con - alcohol, el polímero puede filtrarse de la mezcla del soluvente, y someterse a los procesos de purificación posteriores. Por último, el polímero se separa en forma de polvo seco o casi seco, al cual se le da una forma comercial conveniente para su distribución y venta.

Innovaciones

En el campo de la tecnología del polietileno de bajapresión, las innovaciones de los procesos son muchas, y - existen muchos procesos que aunque tienen nombres diferentes, usan la misma tecnología, por esta razón se analizarán las variantes más importantes de los procesos más representativos, y de acuerdo con el siguiente índice:

- a).- Alimentación (Introducción del etileno y catalizador)
- b).- Catalizador.
- c).- Polimerización y purificación del producto.

Desarrollo.

- a).- Alimentación (Introducción del etileno y catalizador)

Como se puede apreciar, en el proceso Ziegler se alimenta etileno gaseoso junto con un catalizador, que por - razones de seguridad, se suspende en un solvente que originalmente fue una fracción de hexano o heptano. Los -- subsecuentes procesos han ido modificando esta forma de alimentación, así como los componentes de la alimentación. Actualmente la carga del reactor no solo comprende etileno y catalizador suspendido en un solvente, sino que ahora se adiciona un comonomero que puede ser propileno porejemplo, el cual tiene la función de regular la densidad -

del producto polietilénico, así mismo, también se agrega hidrógeno en concentraciones convenientes; y este tiene - por objeto regular el peso molecular del polímero.

Los solventes también han variado y ahora se usan en muchos procesos, aromáticos como el benceno o el xileno y también el aceite diesel.

El método de introducción del etileno (posible como comonómero y telógeno) hacia el interior del reactor, es importante, porque la disolución del etileno en el solvente - suele ser frecuentemente la etapa controlante de velocidad. A grandes rasgos, tres métodos se han usado y se usan comercialmente:

- 1.- Introducción del etileno en fase gaseosa, como es el caso de los procesos Ziegler, Cabot Corp y Montédison por ejemplo; también se alimenta el catalizador suspendido en un solvente que puede ser naftaleno, benceno, xileno, aceite diesel o fracciones de heptano. Este tipo de alimentación se lleva a cabo generalmente en reactores tubulares.
- 2.- Burbujeo del etileno a través de un líquido (solvente).
- 3.- Saturación del solvente con etileno antes de su introducción dentro del reactor.

Estos dos últimos métodos, constituyen en si una innovación del proceso de baja presión, y son los más usados generalmente. Esta solución de etileno, se puede obtener haciendo fluir a contracorriente, etileno y solvente, en un absorbedor que bien puede ser una columna de platos o una columna empacado. La disolución del etileno, dependerá de las condiciones de operación de la columna; en gene

ral hasta un 10% en peso es posible que se disuelva en el solvente. El lugar en el cual se alimenta la solución de etileno al reactor, y el diseño del dispositivo de rocío o boquilla de inyección, son también consideraciones importantes. El rociador se localiza por lo regular cerca del impulsor. La alimentación del catalizador sigue siendo en forma de suspensión (con un solvente). En todos los casos, el etileno debe cumplir con los mismos requerimientos mínimos de pureza, con el objeto de disminuir la cantidad de productos colaterales, así como la concentración de catalizador envenenado.

Este tipo de alimentación se realiza en casi todos los procesos en donde se usan reactores de autoclave; como ejemplos se pueden citar los procesos Standard Oil Co. de Indiana y el Phillips entre otros.

Existe una cuarta forma de alimentación que viene a ser la innovación actual. El proceso se llama "Polimerización de fase gaseosa" y opera para la compañía Unifos Kemi A.B. en Stenvngsund, Suecia, entre otras compañías. En este proceso, el etileno gaseoso de grado polimérico y el catalizador en forma de polvo seco, se alimentan continuamente a un reactor de soporte fluidizado. El comonomero regulador de la densidad así como el hidrógeno regulador del peso molecular se adicionan juntos a la corriente de etileno, justo antes de entrar al reactor. Como se puede apreciar, este tipo de alimentación elimina una parte del equipo que usan otros procesos, de ahí la gran ventaja -- que influye positivamente en la reducción de inversión y costos de operación.

La alimentación ha variado no solo por la forma de introducción al sistema, sino también en sus componentes.

Estos son muy importantes porque son reguladores de propiedades tales como la densidad y el peso molecular. Estas propiedades como se sabe, son las que definen el uso al cual se destinan.

La adición de un comonomero tiene la función de regular la densidad del polímero polietilénico, y esto representa en si, una versatilidad en lo que se refiere a las propiedades físicas y químicas del polietileno.

En los últimos 15 años, se han desarrollado varios procesos de baja presión para la producción de polietileno de alta densidad. Las densidades de estos polímeros varían entre 0.94 y 0.97 g/cc., dependiendo del proceso y de la cantidad de comonomero polimerizado con el etileno. Entre los comonomeros más usados para este fin se encuentran las α -Olefinas, como por ejemplo propileno, 1-buteno y 1 hexeno las cuales regulan la densidad de los productos resultantes entre 0.94 y 0.95 g/cc.

Los terminadores de cadena, también llamados telógeno o telómeros, se adicionan algunas veces al etileno con el objeto de controlar el peso molecular promedio del producto en un rango de 10 000 a 70 000. La ausencia de telógenos produce pesos moleculares altos, dependiendo del catalizador empleado. Como ejemplos de telógenos se pueden mencionar el hidrógeno, el acetileno y algunos compuestos polares entre otros, los cuales se usan en cantidades pequeñas.

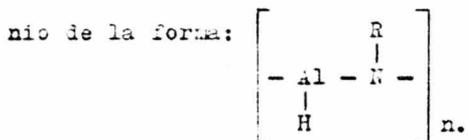
b).- Catalizadores.

En este aspecto, los procesos han variado enormemente

sin embargo, la información es difusa debido a que cada compañía se muestra discreta, en lo referente a divulgación de información sobre la naturaleza particular de sus catalizadores, así como de sus usos, pero de la literatura de las patentes y establecimientos generalizados de los progresos de los procesos, se puede decir que el desarrollo de los catalizadores se ha realizado básicamente en cuatro áreas;

- a).- Elección de radicales orgánicos para formar compuestos con el metal activo.
- b).- Uso de agentes de activación (cocatalizador)
- c).- Métodos de distribución del agente activo sobre el soporte.
- d).- Mejoras en el soporte del material.

El catalizador que dió origen al polietileno de baja presión, tuvo su principio en 1940, cuando el científico alemán Karl Ziegler encontró, que el etil litio polimerizaba al etileno formando un sólido de apariencia parafinosa. El trietil aluminio se encontró después que funcionaba mucho mejor para tal efecto. Posteriormente y por accidente, se encontró que ciertas trazas de níquel mejoraban la velocidad de reacción. El níquel coloidal y el alquil aluminio constituyeron el primer catalizador Ziegler para polimerizar etileno. El cobalto y el platino, mas tarde el zirconio y el titanio demostraron tener una actividad catalítica aún mejor. Todos estos catalizadores se prepararon por descomposición de compuestos de alquil aluminio, que ahora pueden ser no sólo trietil aluminio, sino también tri-isobutil aluminio, tri-n butil aluminio o haluros de alquil aluminio; con tetracloruro de titanio El catalizador sólido al final, es probablemente un complejo de haluros de alquil aluminio y haluros de alquil titanio. El proceso Snam-Progetti reporta que se puede usar una nueva clase de compuestos de hidruro de alumi-



También se puede usar como agentes activantes cloruros de Zirconio, cloruros de vanadio u oxicloruros.

La tecnología de los catalizadores Ziegler se ha ido mejorando. Actualmente compañías como Montédison, DSM, Solvay y Snam Progetti entre otras, representan versiones diferentes del Proceso Ziegler, sin embargo todas ellas están basadas en un nuevo tipo de catalizador, cuyo origen sigue siendo el catalizador Ziegler.

El incremento en actividad de este nuevo catalizador modificado, ha variado considerablemente. La compañía DSM reporta que su catalizador, un compuesto modificado de un metal de transición (posiblemente titanio) tiene un alto rendimiento, del orden de 100 000 gr de polietileno por gramo de metal de transición. La actividad para el catalizador de Montédison, es de 400 000 gr de polietileno por gramo de titanio, y por último, el proceso de fase gaseosa establece que su catalizador tiene una productividad, de 600 000 gr de polímero por gr de metal de transición (en este caso cromo).

Los detalles de las modificaciones del nuevo catalizador no están bien claras en la literatura, sin embargo es posible reconocer algunos aspectos de estas modificaciones. Un ejemplo de esto, es el trabajo realizado sobre el soporte que se ve en una patente reciente (U.S. # 3,669,624), producida para W.R. Grace & Co., la cual describe un método para la fabricación de sílica de alto volumen poroso; suspendiendo sílica en una solución débil de ácido fluorhídrico, y después, separando el soporte por fil-

tración. El producto resultante después de lavado y secado, tiene 50% más de volumen poroso que la sílica no procesada. Los diámetros de poro se mantienen entre 100 y -- 500 angstroms.

Las modificaciones al material de soporte, las cita -- National Petro Chemicals como la base de su mejora al catalizador Solvay, empuendo en una planta reciente de National en Houston.

Estos catalizadores consisten en formar compuestos -- coordinados entre el componente activo y el material de -- soporte. Una gran excepción a esta clase de catalizado--- res, es por supuesto, la variedad no soportada tales como los usados por DSM. Esta compañía establece que en sus -- procesos, las moléculas de catalizador se encuentran distribuidas homogéneamente en el reactor de polimerización, de tal manera que cada una representa un sitio activo, de forma que puede ser alcanzado fácilmente por las moléculas de monómero.

La selección de los agentes de activación y radicales orgánicos juega un papel importante en la fabricación del polietileno deseado. Algunas especificaciones de este nuevo tipo de catalizadores se encuentran en las tablas 3 y 4, y en la figura 8. (49)

Tabla 3

Presentación de tres catalizadores soportados de Solvay.

Catalizador Núm.		1	2	3
Productividad del catalizador; g de PE de titanio (tiempo de residencia: 3-4 h)		300,000-600,000	100,000-200,000	50,000-100,000
Propiedades físicas básicas.	Índice de fusión	De HLM = 0 a MI 30	Idem	Idem
	Densidad	Ver fig. y nota núm. 1	Idem	Idem
	MWD	muy reducida	media - amplia	amplia
	LCB	muy baja	media	no hay
Propiedades reológicas -- (acuerdo índice de fusión)	C.S.R. para revestimiento	muy bajo	medio a alto	muy alto
	C.S.R. para fusión inestable.	muy bajo	muy alto	muy alto
	Dado un grado de esponjamiento.	Ver nota 2	Homopolímeros: medio. Copolímeros: medio bajo.	muy alto
	Resistencia a la fusión.	medio	alto	alto
Propiedades mecánicas y de procesamiento.	ESCR (botellas)	alto	medio a alto	muy alto
	Deformación	muy baja	media	-----
	Resistencia al impacto.	alta	media a alta	media a alta
	Rigidez -- Balance de ρ	muy alta Ver nota 4	alta	alta
	Alargamiento	muy bueno	deficiente	Nota 5
	Desvanecimiento	muy bueno	deficiente	Nota 5
Aplicaciones sugeridas		Para propósitos generales de moldeo por inyección. Monofilamentos y películas.	Propósitos generales de moldeo a presión. Termoformación	Moldeo a presión de artículos grandes de alto ESCR. Extrusión de tubos, perfiles y placas.

Notas; 1.- Densidad fácilmente controlada por copolimerización con alfa-olefinas.

2.- MWD (distribución de peso molecular) muy reducido para moldear a presión.

3.- Bajo esponjamiento = Eltex 5003. (Phillips y Solvay).

4.- La resistencia de compresión de los cestos producidos por el catalizador Núm. 1, parece ser alta.

5.- No se ha examinado.

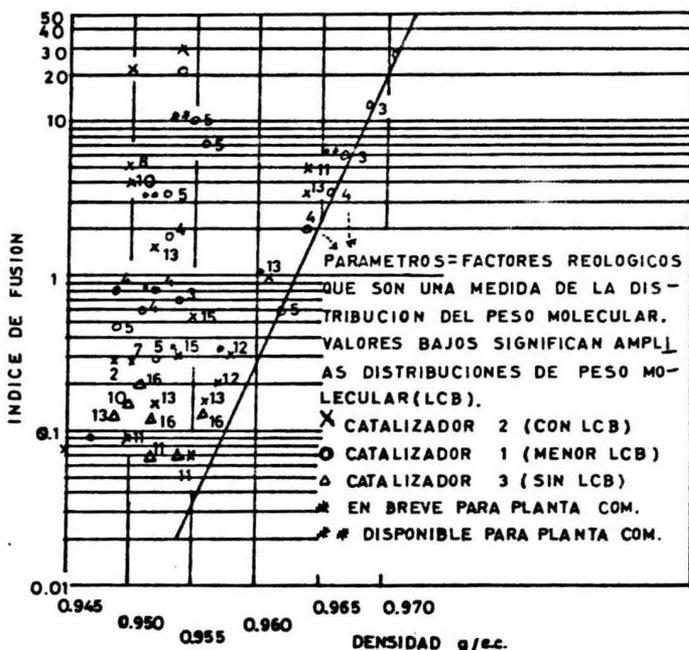
L.C.B. = Ramificación de cadena larga. C.S.R. = Grado de esfuerzo cortante crítico. ESCR = Resistencia al esfuerzo de rotura ambiental.

Tabla 4

Propiedades de copolímeros de polietileno

Catalizador N.º.	Resinas representativas				
	De	Nombre	M I	Densidad	MWD *
1	Planta Comercial	A 4009 SP	0.9	0.952	4-5
		A 4030 SP	4.0	0.955	4-5
		A 1050 SP	5.0	0.967	4-5
		A 4090 SP	9.0	0.955	4-5
		A 1280 SP	28	0.972	4-5
2	Planta Comercial Planta Piloto de 1.5 T/día	C 2003 SP	0.3	0.961	11-13
		C 2015 SP	1.5	0.963	11-13
		C 1060 SP	6.0	0.967	12-14
		C 4003 SP	0.3	0.953	11-13
3	Planta Piloto de 100 Kg/día	Muestra J 97	0.07	0.950	11-13
		J 1106	0.16	0.957	13-15
		J 1109	0.20	0.951	16

M I = Índice de fusión.
MWD = Distribución de peso molecular.
* = Valores de factores reológicos.



La gran actividad de estos catalizadores permiten la producción de un rango completo de polímeros de alta densidad, a la vez que permiten que la polimerización se lleve a cabo en fase gaseosa como es el caso de proceso de polimerización de fase gaseosa, que desarrolla la compañía Unión Carbide Corp.

Existen otro tipo de catalizadores que constituyen una innovación dentro de este campo. Se trata de catalizadores que contienen entre 1% y 3% en peso de óxido de cromo, soportado sobre una base de sílica o sílica-alúmina. Cuando se usa el soporte de sílica-alúmina, la proporción es de 90:10 respectivamente, dicha proporción no es crítica. Si el soporte es alúmina tratada con HF, el catalizador resultante produce polietilenos de peso molecular mas alto (45000) que los que se obtienen con un catalizador de base aluminica no tratada (14000). La actividad de este tipo de catalizadores, es una función de la fracción de óxido de cromo soportado; un incremento de 2 o 3% en peso de óxido de cromo aumenta la actividad; incrementos mayores no afectan la actividad.

Los catalizadores de óxido de cromo se deben activar antes de utilizarse en la polimerización, esto se logra manteniendo en contacto el material catalítico finamente dividido, con aire, por varias horas a temperaturas entre 750 y 1550 °F. La temperatura de activación esta en razón inversa al peso molecular de los productos obtenidos. Este catalizador requiere cuidado, ya que el solo hecho de que entre en contacto con la atmósfera a las condiciones ambiente, lo desactiva. Como se puede apreciar, su manejo requiere equipo adicional que logicamente, redundan en el capital de inversión y en los costos de operación. ----- Phillips Petroleum Co, es la compañía que usa principalmente este tipo de catalizadores.

El proceso Standard Oil Co. de Indiana utiliza un catalizador muy parecido al anterior, solo que este contiene 8% en peso de molibdeno sobre alúmina. Aquí el tamaño de la partícula del catalizador es muy importante ya que un decremento de la misma, incrementa la viscosidad específica (y de aquí el peso molecular) del polímero.

Este catalizador también requiere de activación y esto puede lograrse con hidrógeno a temperaturas entre 800 y 900 °F. La presión del hidrógeno es importante, porque si se aumenta durante la activación, por ejemplo desde 0 a 75 psig, produce un aumento en la velocidad de activación del 40% aproximadamente; esto quiere decir que el peso molecular es una función de la temperatura de activación de ahí la gran importancia de esta. Mayores incrementos de presión ya no afectan a la velocidad de activación.

Otra forma de activación del catalizador puede ser por tratamiento de este con sodio o algún hidruro. Este tratamiento tiene tres funciones:

- 1).- Reducir y activar el catalizador agotado.
- 2).- Eliminar del sistema los venenos del catalizador.
- 3).- Disponer de catalizador que puede entrar directamente al proceso catalítico.

La actividad del catalizador disminuye a medida que continúa la polimerización, pero este se puede reactivar por completo. Los depósitos sobre el catalizador se consumen a 910 °F., y se reactiva este con hidrógeno como ya se mencionó.

c).- Polimerización y Purificación del producto.

En todos los procesos, la forma de polimerizar el etileno es diferente, sin embargo, en general se pueden cla-

sificar en dos tipos:

1.- Procesos de tipo suspensión.

2.- Procesos de tipo solución.

El primer proceso recibe ese nombre porque el polietileno que así se produce, se forma como un sólido alrededor del catalizador produciendo una suspensión de polietileno y catalizador. El segundo proceso se llama de solución porque el polietileno que se forma, se va disolviendo inmediatamente en el solvente. El uso de estos tipos de polimerización, depende de las propiedades que se deseen del producto polietilénico, esto hace también que las condiciones de operación en ambos procesos, sean totalmente diferentes. Así, los polietilenos de tipo suspensión tienen distribuciones estrechas de pesos moleculares, presentan alta resistencia a la fusión tienen gran dureza y rigidez, se obtienen altos rendimientos en el proceso y se simplifica la separación del catalizador, lo contrario de lo que acontece en los procesos de tipo solución.

La descripción de estas dos formas de polimerización es la siguiente:

Polimerización tipo suspensión. En este tipo de polimerización, la temperatura se mantiene entre 158 y 248 °F, y la presión debe ser menor de 75 psig; que son probablemente las condiciones de operación más comunes. La concentración de etileno en el solvente, por las condiciones de operación resulta ser baja.

La velocidad de polimerización se incrementa casi linealmente con la presión. Se usan reactivos muy puros y un catalizador muy activo, de tal manera que los rendimientos de polímero sean suficientemente altos como para

agotar la actividad del catalizador, y de esa forma evitar recuperarlo.

Cuando no se recupera el catalizador del polietileno, la mezcla en suspensión se bombea directamente de la torre de expansión al recuperador de solvente (ciclo hexano), aquí existen dos alternativas; la primera consiste en procesar juntos el polietileno y las trazas de catalizador para formar el producto final; la segunda consiste en adicionar a la mezcla polietilénica, agua o alcohol con el objeto de destruir el catalizador remanente y aumentar la precipitación del polímero: Todo esto seguido de la etapa consecuente de separación purificación y secado de los componentes de la mezcla polímero-solvente.

El catalizador en este tipo de procesos, se usa como un polvo finamente dividido. Este tipo de polietilenos se puede identificar fácilmente por el contenido relativamente alto de trazas de metal de origen catalítico.

Una innovación muy importante en procesos recientes que utilizan la primera alternativa de esta forma de polimerización, es la eliminación de las etapas de recuperación del catalizador y purificación del polímero. Estas etapas se hacen obvias, debido a que la cantidad de metal pesado que se requiere en el catalizador de polimerización, es muy baja. Los nuevos catalizadores para la fabricación de polietileno de alta densidad, revisten con esto, aún mayor importancia porque ello implica, una reducción tanto en el capital de inversión como en los costos de operación. La productividad de los catalizadores para polietileno se ha elevado de 5 a 10 veces. Así, la creciente actividad de los catalizadores, ha mejorado los procesos actuales a tal grado, que terminan principalmente, con la eliminación de las etapas de recuperación para

catalizador y polímero, en las versiones de procesos tipo Ziegler. DSM y Solvay son algunas de las compañías que -- trabajan con esta técnica.

Cuando se desea recuperar el catalizador, se calienta la suspensión del reactor y se trata con solvente caliente adicional, con el objeto de disolver el polietileno. El catalizador en estas condiciones, se puede separar de la solución mediante un filtro o una centrifuga. La presión de la solución caliente se reduce al entrar a un tambor de expansión. Consecuentemente, una parte del solvente en fase vapor y el remanente líquido se enfrían; esto hace que los polímeros de alto peso molecular precipiten para formar una suspensión. En esta etapa, frecuentemente se adicionan antisolventes como alcohol ó agua, para facilitar la separación de los componentes de la mezcla polímero-solvente. El polímero sólido se separa de la fase -- solvente, se seca y se procesa para formar hojuelas.

La fase solvente que contiene polímeros de bajo peso molecular, se divide en dos corrientes. La primera se recircula al tambor de expansión ya mencionado. La otra se envía a una sección de recuperación del proceso, donde -- las columnas de fraccionamiento se encargan de separar gases inertes, antisolventes, solvente y polímeros de bajo peso molecular. El solvente recuperado se recircula al -- reactor. Phillips y Standard Oil son ejemplos de compañías que usan esta técnica.

Polimerización tipo solución. Las condiciones de reacción para la versión solución son totalmente diferentes de aquellas para la versión suspensión. La temperatura de la reacción se mantiene entre 300 y 540 °F, y la presión entre 300 y 3000 psi. En estas condiciones, la solubilidad del etileno en el solvente es aproximadamente de 12 a -- 20% en peso.

La corriente que proviene del reactor, se envía a un separador (por expansión) en donde se separan el etileno remanente, etano, dímeros y trímeros de etileno y una porción de solvente. Esta corriente se envía posteriormente a un sistema de recuperación para fraccionarla convenientemente.

La mezcla solvente polietileno del separador, se conduce a un calentador, con el objeto de asegurar que todo el polímero este disuelto por un lado, y por otro, de reducir la viscosidad de la solución. La solución caliente se separa de las trazas de catalizador, haciendo pasar por un filtro o una centrífuga.

El catalizador recuperado, se envía a una sección de regeneración, y la solución caliente se lleva a una cámara de expansión, en donde precipita el polietileno con ayuda de antisolventes tales como agua ó alcohol. En la cámara se forma una suspensión polietilénica. El efluente de la cámara se pasa por un filtro para separar el sólido del solvente, y ámbos, se tratan convenientemente (lavado y secado). Phillips es un ejemplo de este tipo de procesos.

Existe otra forma de polimerización, que es la innovación mas reciente; esta corresponde al proceso de fase gaseosa. En este proceso la polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa totalmente, por lo que no hay necesidad de utilizar un solvente. Esto elimina una parte de equipo, que es la que corresponde a la sección de separación y purificación del solvente. La eliminación del calor de reacción, se logra mediante una recirculación de la corriente de alimentación, que pasa continuamente por el reactor. Esta corriente entra fría al reactor, saliendo de este con un menor contenido de etileno y un mayor con-

tenido de calor; en esta forma se disipa el calor de reacción y se mantiene el reactor con un contenido de calor constante.

El producto polietilénico se separa intermitentemente junto con una cantidad pequeña de etileno, el cual se destina a otros usos. El polietileno se obtiene entonces como pelusilla y posteriormente se almacena o se procesa para darle otra forma comercial.

Como se puede notar, no hay equipo de purificación y secado para el polietileno y tampoco para el catalizador.

Esta forma de polimerización ofrece ventajas adicionales, que se deben principalmente a la reducción en el equipo de proceso. No solamente son bajos los costos de capital y de operación sino que también es sencillo el control y reducido el mantenimiento. La capacidad de diseño de una sola línea es también flexible. Por otro lado, el efluente sólido consiste solamente de resina de cierto peso molecular; no hay ceras de bajo peso molecular; lo que elimina unidades de filtros auxiliares. No hay tampoco efluentes líquidos.

Una nueva forma de polimerización se está tratando de desarrollar, y aunque no existe en forma comercial si se manifiesta a nivel piloto.

Este proceso utiliza etileno altamente purificado que se alimenta a un reactor de tanque agitado. La polimerización se lleva a cabo bajo una potencia de radiación γ de 3.8×10^5 rad/hr. El calor de reacción se elimina convenientemente mediante una camisa de agua que rodea al reactor.

El efluente del reactor se envía a una cámara de expansión, para separar el etileno que no reaccionó. Posteriormente esta corriente se filtra para separar polímeros inferiores. El polímero principal, se procesa para darle una forma comercial conveniente.

Este proceso no se usa comercialmente, quizá por los riesgos que ofrece el manejo de materiales radioactivos. En todo el proceso los controles incluyen alarmas integradas a un tablero; lo que representa una ventaja puesto que se puede operar con solo dos personas. Por lo anterior se deduce que estas plantas requieren de un alto grado de automatización; lo que posiblemente no represente un ahorro en el costo de capital aunque si pudiera ser, en el costo de operación.

Estos adelantos que se han mencionado para procesos de alta y baja presión, constituyen las innovaciones tecnológicas más importantes en la fabricación de polietileno, y que sin lugar a duda, se tendrán que refrendar para dar paso a la nueva tecnología que avanza a pasos agigantados. (1,2,13,19,20,21,28,30,34,36,37,41,49)

f).- HISTORIA DE CAPACIDADES Y COSTOS DE LOS PROCESOS

A continuación se presentan tres gráficas que muestran el costo de capital y capacidades de planta. Los datos de polietileno de baja presión se encontraron en revistas. Los datos de polietileno de alta presión no son suficientemente completos, sin embargo se muestra una gráfica de capacidades, con los datos obtenidos, para presentar una idea del aumento de capacidad en la fabricación de este plástico. (9,10,16,23).

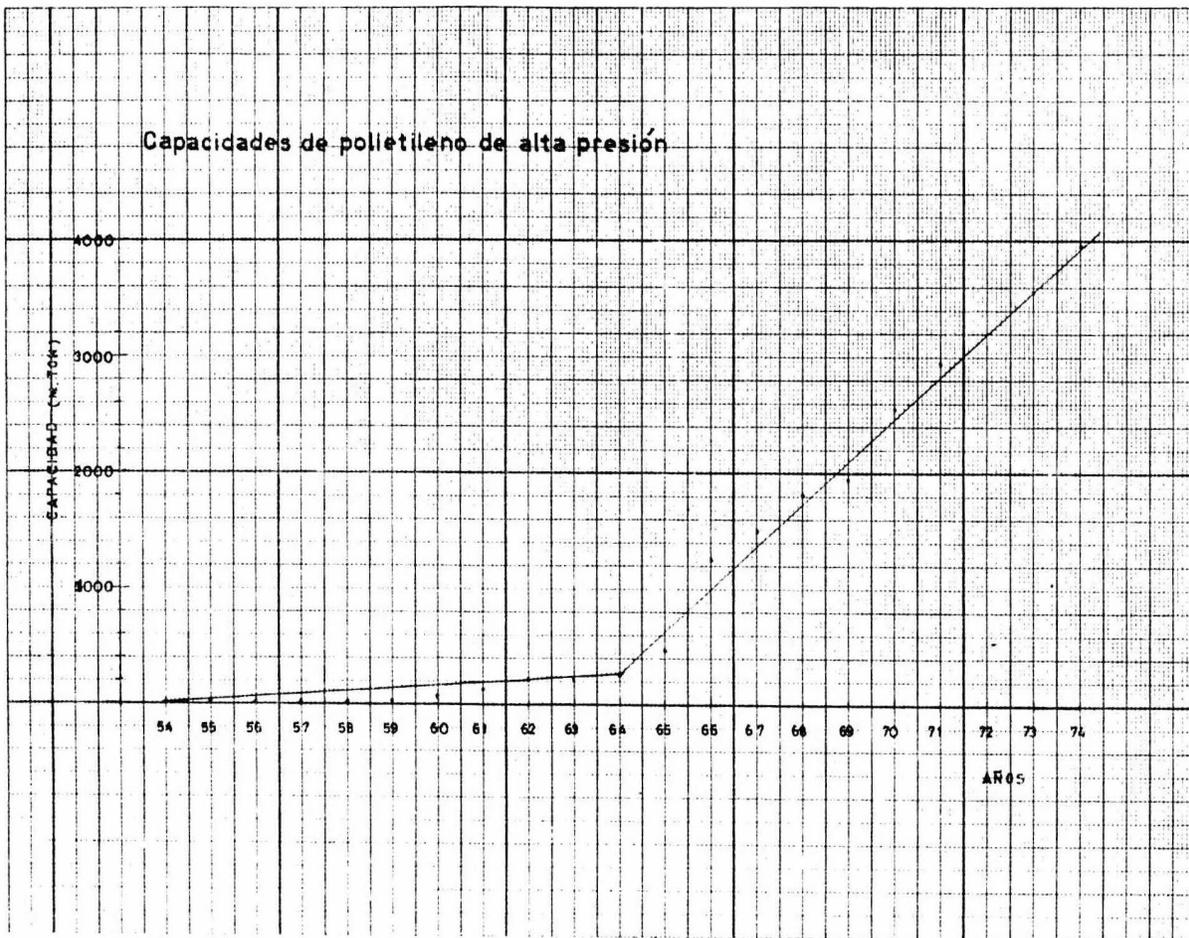
Datos de capacidad para procesos de polietileno de alta - presión.

Nota.- Los costos de capital, no se reportan por no existir la información suficiente.

AÑO	CAPACIDAD (M Ton).	CAPACIDAD ACULULADA (M Ton).
1954	11.30	11.30
1955		11.30
1956		11.30
1957		11.30
1957		11.30
1958		11.30
1959	32.70	44.00
1960	32.50	76.50
1961	87.20	163.70
1962	54.50	218.20
1963		218.20
1964	45.40	263.60
1965	204.00	467.60
1966	804.20	1271.60
1967	227.40	1499.00
1968	308.90	1807.90
1969	127.00	1934.90
1970	626.00	2560.90
1971	386.60	2947.50
1972	263.30	3210.80
1973	364.00	3574.80
1974	373.00	3947.80

En la siguiente página se encuentran graficados estos datos.

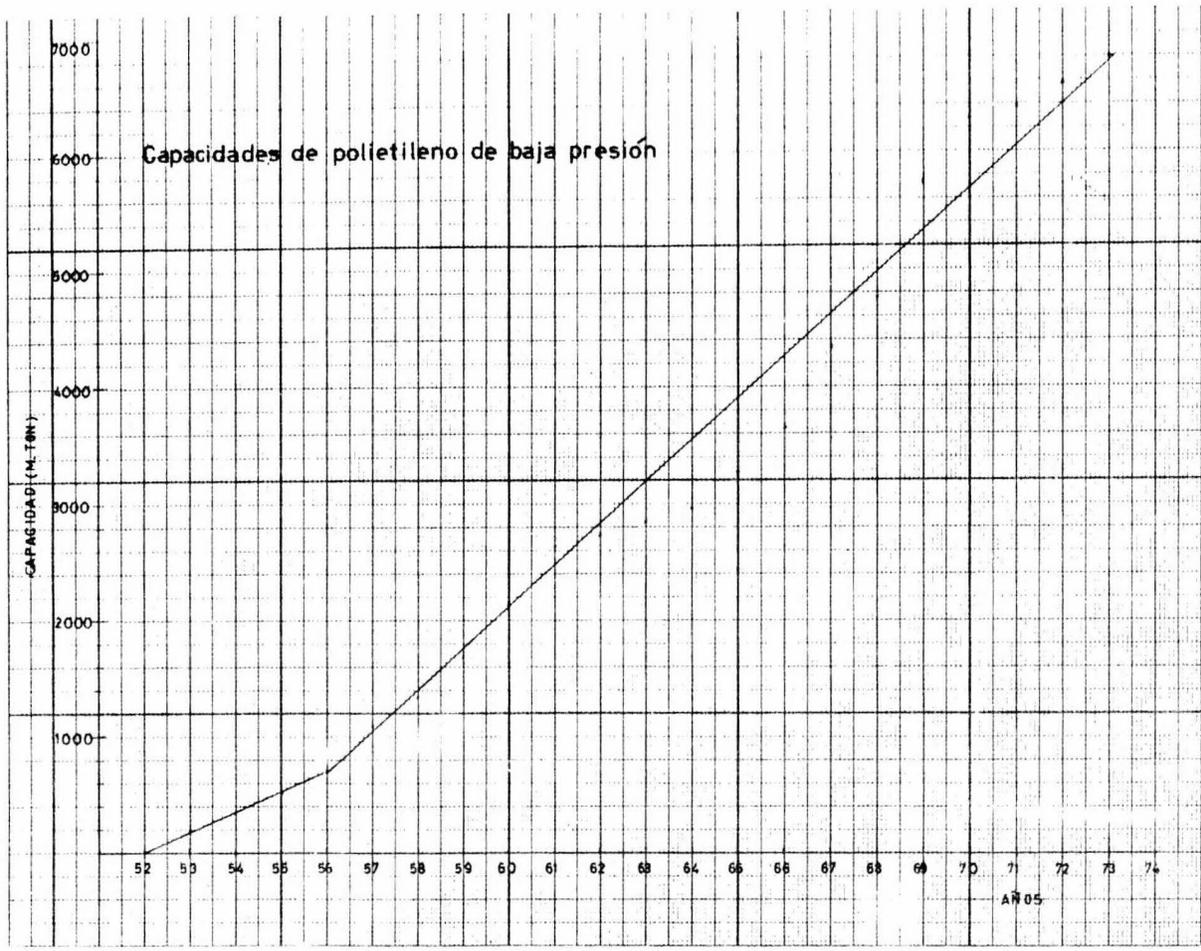
Capacidades de polietileno de alta presión

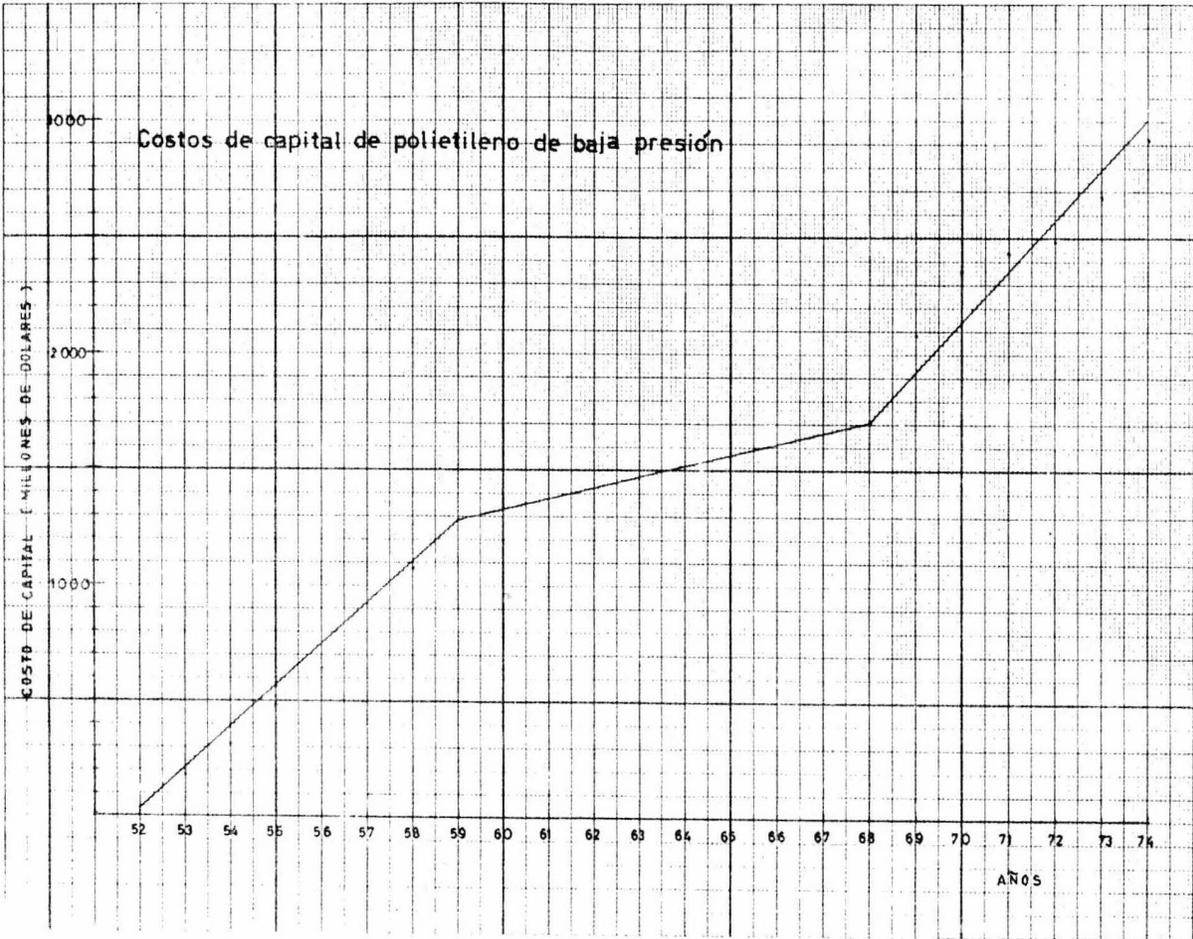


DAIOS DE CAPACIDAD Y COSTOS DE CAPITAL PARA PROCESOS DE -
POLIESTIRENO DE BAJA PRESION.

AÑO	CAPACIDAD (M. Ton).	CAP.ACUMULADA (M. Ton).	COSTO DE CAPITAL (Millones \$)	COSTO DE CA- PITAL ACUMU- LADO. (Millones \$)
1952	27.24	27.24	36.00	36.00
1953	166.15	193.39	144.00	180.00
1954	134.33	327.72	133.50	313.50
1955	174.71	502.43	168.52	482.00
1956	213.42	715.85	162.02	644.00
1957	417.26	1133.11	282.52	926.50
1958	226.76	1359.87	150.00	1076.50
1959	315.46	1675.33	218.00	1294.50
1960	463.47	2138.80		
1961	496.23	2635.27		
1962	97.94	2733.21		
1963	79.44	2812.65		
1964	175.10	2987.75		
1965	253.50	3241.25		
1966	380.65	3621.90		
1967	738.25	4360.15		
1968	404.50	4764.65	404.50	1699.00
1969	989.00	5753.65	399.70	2098.70
1970	533.30	6286.95	267.60	2366.30
1971	112.20	6399.15	72.40	2438.70
1972	89.50	6488.65	60.00	2492.70
1973	320.60	6809.25	182.93	2681.60
1974	483.10	7222.35	242.70	2924.30

En las siguientes 2 páginas se encuentran graficados es-
tos datos.





RESUMEN.

Primero descubierto por Imperial Chemical Industries en Inglaterra en 1933, el polietileno no se fabricó comercialmente en los Estados Unidos hasta después de 10 años, en que se encontraron con la urgente necesidad de aislantes para cables de radar en la Segunda Guerra Mundial. En los subsecuentes 11 años hubo gran demanda, pero nunca como la actual. A medida que pasa el tiempo, aumentan las aplicaciones de este plástico, en infinidad de usos, lo que hace que aumente aún más la demanda.

Desde que fué destinado para uso no militar después de la Segunda Guerra Mundial, el polietileno ha marcado uno de los records de crecimiento más espectaculares de la industria. Es casi imposible en muchas partes del mundo, visualizar una sociedad moderna sin esta marcada versatilidad plástica. Muchas industrias de alimentos, drogas, empaques, transportes, comunicaciones, agricultura - ahora venden sus productos en envases y presentaciones de polietileno, que resultan más económicos y convenientes.

El empaque hace treinta años, en artículos tales como botellas inastillables, papel de cartón para envasar líquidos, latas inabollables y bolsas de embarque a prueba de humedad, no fueron exactamente la idea de la presentación. Ahora, estos empaques son comunes en muchos países. El polietileno en forma de película transparente, recubrimiento, moldeado ó en forma extruida ha hecho posible esto.

En la competencia de hoy día, en la compleja industria de los termoplásticos, la economía va de la mano con las características del producto, como el principal criterio para hacer una evaluación de un proceso de polimerización.

Las primeras aplicaciones del polietileno según sus características, se basaron en sus excelentes propiedades eléctricas. El factor de potencia del polietileno es muy bajo; esto tiene especial importancia porque quiere decir que es un excelente aislante eléctrico. Se usó como aislante en los cables de alta frecuencia entre otras aplicaciones. Más recientemente, una salida importante para el polietileno se ha encontrado en la construcción de cables - en los cuales el polímero se usa no como aislante eléctrico, sino como envoltura exterior. En este caso puede considerarse como sustituto del plomo.

Recientemente, han adquirido mayor importancia los usos que se basan en su inercia y resistencia al agua, y hoy se usa el polietileno en grado cada vez mayor para hacer botellas y otros envases, tuberías para agua y película para envolver, usos que consumen más de la mitad del polietileno producido.

El polietileno se usa mucho en forma de botellas, vasos y otros recipientes, tanto en la industria para la manipulación de materias corrosivas como en el hogar para diversos líquidos. En estas aplicaciones, las principales ventajas son la inercia, el poco peso y menor probabilidad de que se rompa, comparado con el vidrio. El polietileno se utiliza en frascos lavadores de laboratorio y en frascos para la pulverización de cosméticos. Una aplicación en la cual es útil la inercia química del polietileno, es la sustitución de la parafina en envases para ácido fluorhídrico.

Los tubos de pared gruesa se usan para el transporte de agua, especialmente en las granjas y en las minas, donde la facilidad para colocar las tuberías, la resistencia a las condiciones corrosivas del suelo y el poco -

peso son factores importantes. Esta aplicación está limitada por la temperatura de los líquidos que fluyen por la tubería, ya que hay que tener en cuenta la oxidación del polímero a temperaturas próximas a 122 °F y posiblemente a temperaturas más bajas.

La película de polietileno en un espesor de 0.025- - 0.250 m m absorbe una proporción elevada de la producción total de polietileno. Su uso se basa en su combinación de buenas propiedades mecánicas con una baja permeabilidad al vapor de agua, y por ello sirve para empaquetar productos alimenticios, aplicación en la cual su flexibilidad a baja temperatura hace satisfactorio su uso en los refrigeradores. También sirve para la protección de objetos metálicos, equipo eléctrico, piezas grandes de maquinaria y vehículos, para evitar su deterioro a consecuencia de la humedad. Hay aplicaciones de la película en las cuales no se utiliza la baja permeabilidad al vapor de agua; por ejemplo: Se usan bolsas perforadas para envasar ciertos productos alimenticios, y en este caso la transparencia, la tenacidad y la resistencia al desgarramiento son las cualidades importantes. La película de polietileno puede convertirse fácilmente en bolsas en maquinaria automática, uniendo las secciones por medio de calor. Los adhesivos para el polietileno no dan buen resultado. Un uso especial interesante de la película de polietileno es la construcción de globos para las investigaciones a grandes altitudes.

Otro uso del polietileno en forma de película es el revestimiento de papel para reducir la permeabilidad al vapor de agua y mejorar las propiedades mecánicas. Puede aplicarse polímero de peso molecular bajo y de baja viscosidad empleando una técnica de extensión, o bien se aplica un material de alto peso molecular por extrusión, como en la fabricación de película no soportada, sobre la su-

perficie del papel. Un uso semejante del polietileno es el mejoramiento de las propiedades del revestimiento de parafina aplicado al papel. En este caso, una proporción relativamente pequeña de polietileno añadido a la parafina mejora las propiedades del papel revestido.

El bajo punto de fusión del polietileno limita seriamente su uso como fibra textil; pero se han hecho tejidos para tapicería de automóviles con monofilamentos de polietileno. Se producen dibujos tejiendo monofilamentos obtenidos por extrusión de monofilamentos pigmentados. El polietileno no se tiñe fácilmente. Los filamentos se usan en el estado estirado en frío, y una limitación a la utilidad de este material es el aflojamiento que se produce a temperaturas elevadas. El deterioro mecánico por la luz solar es también un problema.

El polietileno se usa para la construcción de instalaciones químicas en las cuales se necesita cierta resistencia a los productos químicos. Las instalaciones se pueden hacer con lámina soldada, tubos, etc., o bien se revisten recipientes metálicos con polietileno empleando una técnica de pulverización. La película de polietileno se puede usar para construir pisos resistentes a los ácidos.

Estas aplicaciones, son el resultado de las diferentes propiedades que presenta el polímero polietilénico. Estas propiedades representan también el progreso continuo de las técnicas de polimerización, es decir la evolución de los procesos de fabricación. Era necesario apreciar el avance de la Tecnología del polietileno, en función de las propiedades y aplicaciones de este plástico, para entender la importancia de este producto en la vida moderna. Las innovaciones en la tecnología del polietileno son variadas y muy importantes si tomamos en cuenta las aplica-

ciones del primer polietileno que por sus propiedades se limitaba a la producción de cables en comparación con la gran variedad de propiedades y aplicaciones del polietileno de hoy en día.

Del presente trabajo se puede notar que la mayor parte de la información esta basada en procesos de baja presión, no solo en el aspecto tecnológico, sino también en lo que se refiere a datos de capacidad y costos de capital. Es posible que el auge de este tipo de procesos (baja presión) este basado en un criterio económico. A primera vista parecerá que los procesos de baja presión ofrecen costos de manufactura muy bajos, además de la inversión original que parece ser mucho más baja que en las plantas de alta presión. Un cuadro verdadero de los costos relativos de producción, de cualquier modo es complicado por el número de variables. Muchas de estas variables se pueden evaluar solamente, haciendo suposiciones basadas sobre datos bastante amplios, sin embargo, es posible a grandes rasgos hacer una comparación de los dos tipos de procesos observando los siguientes datos obtenidos de revistas especializadas:

TABLA 1

Proceso de alta presión
(Por tonelada corta de producto).

etileno (lb). 2050
Catalizador (oxígeno) (#) 1.8
Electricidad (kwh)	1180
Vapor (20atm) (lb)	2000
Agua de enfriamiento (ft ³) 5730

TABLA 2

Proceso de baja presión
(Por tonelada corta de producto).

etileno (lb). 2050
Catalizador (\$) 8.10
Electricidad (kwh)	575
Vapor (lb) 2380
Agua de enfriamiento (ft ³) 10310

Como se puede ver, el proceso de baja presión resulta eco

nómico en lo que se refiere a electricidad, ya que en los demás aspectos parece no ser muy económico. Esto quiere decir que probablemente el proceso de baja presión es atractivo por el bajo costo de capital, y porque no tiene los problemas de los procesos de alta presión, en lo que se refiere al manejo de presiones muy elevadas. El método convencional requiere presiones como de 30 000 psi y temperaturas del orden de 400 °F. La Imperial Chemical Industries, pionera de los procesos de alta presión, aún así establece que resulta barato fundamentalmente en ambos, costos de capital y de operación.

El advenimiento de la polimerización de etileno a baja presión, ha resuelto el problema de las presiones elevadas y en muchos aspectos ha presentado una resina enteramente nueva.

En que difiere el polímero de baja presión del polietileno convencional?. Existe varias diferencias. El producto de baja presión es una macromolécula de cadena lineal, mientras que el polietileno convencional tiene ramificaciones de cadena. Está claramente bien establecido que las resinas de baja presión, son muy rígidas y pueden soportar temperaturas tan altas como las resinas de alta presión. Los polímeros de baja presión son mas susceptibles a las roturas. Las resinas de alta presión tienen mayor flexibilidad, mejores propiedades dieléctricas y mejores cualidades ópticas. Una diferencia importante entre los productos de alta y baja presión es la densidad (0.92 y 0.97 g/cc respectivamente). Este incremento en la densidad, va acompañado por un incremento en cristalinidad, rigidez, esfuerzo a la tensión y punto de reblandecimiento. Es por esto que existe una competencia de propiedades y aplicaciones de ambos polímeros.

En concreto, el proceso de alta presión desarrollado por ICI, presenta varias desventajas. El costoso diseño se asocia con las altas presiones de operación (30 000 - psi); y usando como catalizador el oxígeno, el etileno debe pasar a través de una serie de etapas de polimerización. Los procesos de baja presión también ofrecen varias desventajas. Usan un catalizador de base metálica para polimerizar el etileno en un solo paso. El polímero resultante es difícil algunas veces imposible de separar de los frecuentemente costosos catalizadores; y esto asocia necesariamente operaciones de recuperación y purificación del polímero. Estas etapas adicionales requieren inversión de capital que se adicionan a los costos de producción del polímero. Esto hace factible que los costos de capital y operación sean tan altos como los de una planta de alta presión de la misma capacidad.

La tecnología no ha avanzado en vano, y los nuevos procesos de polimerización de etileno así lo muestran. El avance ha tenido lugar casi por completo sobre procesos de baja presión; y es que el futuro de esta tecnología se encuentra precisamente en operaciones de baja presión. La razón, es que en los procesos más modernos (DSM, Montédison, Solvay etc) se establecen ahorros de un 10% tanto en el costo de capital como en el costo de operación, comparados con los procesos pioneros de baja presión. El secreto de esto, está en el catalizador, el cual incrementa el rendimiento y hace obvia toda una etapa entera de proceso: recuperación y purificación del polímero.

Es también importante hacer notar que en los más recientes procesos de baja presión, se pueden hacer cambios en la densidad del producto en forma fácil, y rápida, sin necesidad de cambiar catalizador. El cambio de un grado a otro se puede hacer sobre la línea (en un lapso de 6 a 8 horas). La cantidad de polímero de grado intermedio produ

cido durante la etapa de transición, es muy baja.

La eliminación de etapas de proceso y el tamaño pequeño del equipo necesario, reducen la cantidad de espacio requerido para el lugar de la planta. Estos aspectos, mas el factor de que el 80% del equipo puede ser de acero al carbon, se reflejan en el bajo costo de capital. La inversión para una planta a gran escala (70-100 millones - lb/año) puede llegar a ser menor hasta en un 15%.

De este análisis se puede concluir, que la tecnología de polimerización del etileno, avanza principalmente sobre operaciones de baja presión por las razones antes expuestas. De la misma forma, la capacidad y la inversión de las plantas aumentan en la medida que aumentan las aplicaciones en los usos de la vida diaria. (2,4,11,12,13, 29,30,31,37,42)

b).-

BIBLIOGRAFIA

- ✓ 1.- J. Harry Dubois and Frederick W. John
Plastics
Reinhold (1967) Pg. 48-49
- ✓ 2.- Raymond E. Kirk y Donald F. Othmer
Enciclopedia de Tecnología Química.
UTEHA (1961) Pg. 845-876
- ✓ 3.- Wickham Skinner and David C.D. Rogers.
Manufacturing Policy in the Plastics Industry
Richard D. Irwin, Inc. (1963) Pg. 108-110
- ✓ 4.- H. Steiner.
Introducción a los productos derivados del petróleo
Ed. CECOSA. (1963) Pg. 96-99-111
- 5.- Robert V. Milby
Plastics Technology
Mc. Graw-Hill Book Company (1973) Pg. 235-246
- ✓ 6.- A. Kenfrew and Phillip Morgan
Polythene
The technology and Uses Of Ethylene Polymers.
Interscience Publishers Inc. (1957) Pg. 1-40
- ✓ 7.- W. L. Faith, Donald B. Keyes and Ronald L. Clark.
Industrial Chemicals
John Wiley & Sons, Inc. (1957) Pg. 617-623
- 8.- John H. Perry.
Chemical Engineers' Handbook
MC Graw-Hill (1963) Pg. 23 cap. 1
- 9.- New Plants and Facilities Underway.
Chemical Engineering. Vol. 60, No. 2, 184 (1953)
Vol. 61, No. 1, 179 (1954)
Semianual Inventory
Vol. 61, No.13, (1954)
Vol. 62, No.13, (1955)
Vol. 63, No.13, (1956)
Inventory Issue
Vol. 64, No.13, (1957)
New Plants and Facilities.
Vol. 66, No. 9, 132 (1959)
Vol. 67, No. 8, 179 (1960)
Vol. 68, No. 8, 173 (1961)
Vol. 69, No. 8, 155 (1962)
Vol. 69, No.22, 111 (1962)
Vol. 70, No. 8, 169 (1963)
Vol. 70, No.22, 133 (1963)
Vol. 71, No. 9, 156 (1964)

Vol. 72, No. 9,	118	(1965)
Vol. 72, No.21,	197	(1965)
Vol. 73, No. 9,	159	(1966)
Vol. 73, No.22,	127	(1966)
Vol. 74, No. 8,	194	(1967)
Vol. 74, No.21,	229	(1967)
Vol. 75, No. 8,	152	(1968)
Vol. 75, No.21,	173	(1968)
Vol. 77, No. 7,	131	(1970)
Vol. 77, No.22,	146	(1970)
Vol. 78, No. 8,	119	(1971)
Vol. 78, No.24,	128	(1971)
Vol. 79, No. 7,	89	(1972)
Vol. 79, No.22,	72	(1972)

10.- New Plants and Facilities.

Petroleum Refiner	Vol. 30, No. 4,	143	(1951)
	Vol. 30, No.10,	92	(1951)
	Vol. 30, No. 7,	84	(1951)
	Vol. 31, No. 1,	59	(1952)
	Vol. 31, No. 4,	97	(1952)
	Vol. 31, No. 7,	80	(1952)
	Vol. 31, No.10,	81	(1952)
	Vol. 32, No. 1,	59	(1953)
	Vol. 32, No. 4,	97	(1953)
	Vol. 32, No. 7,	80	(1953)
	Vol. 32, No.10,	194	(1953)
	Vol. 33, No. 1,	185	(1954)
	Vol. 33, No. 4,	198	(1954)
	Vol. 33, No. 7,	200	(1954)
	Vol. 33, No.10,	190	(1954)
	Vol. 34, No. 1,	189	(1955)
	Vol. 34, No. 4,	201	(1955)
	Vol. 34, No. 7,	203	(1955)
	Vol. 34, No.10,	198	(1955)
	Vol. 35, No. 1,	213	(1956)
	Vol. 35, No. 4,	249	(1956)
	Vol. 35, No. 7,	223	(1956)
	Vol. 35, No.10,	200	(1956)
	Vol. 36, No. 1,	233	(1957)
	Vol. 36, No. 4,	237	(1957)
	Vol. 36, No. 7,	235	(1957)
	Vol. 36, No.10,	201	(1957)
	Vol. 37, No. 1,	233	(1958)
	Vol. 37, No. 4,	231	(1958)
	Vol. 37, No. 7,	205	(1958)
	Vol. 38, No. 1,	278	(1959)
	Vol. 38, No. 7,	219	(1959)
	Vol. 38, No.10,	200	(1959)
	Vol. 39, No. 4,	257	(1960)
	Vol. 39, No. 7,	219	(1960)
	Vol. 40, No. 1,	209	(1961)
	Vol. 40, No. 4,	201	(1961)
	Vol. 40, No.10,	241	(1961)
	Vol. 41, No. 1,	223	(1962)
	Vol. 41, No. 4,	203	(1962)

	Vol. 41, No. 7,	171	(1962)
	Vol. 41, No.10,	227	(1962)
	Vol. 42, No. 1,	176	(1963)
	Vol. 42, No. 5,	213	(1963)
HPI-Construction Boxcore			
	Vol. 42, No. 9,	250	(1963)
	Vol. 43, No. 1,	167	(1964)
	Vol. 43, No. 5,	208	(1964)
	Vol. 43, No. 9,	289	(1964)

Hydrocarbon Processing. HPI-Construction Boxcore

	Vol. 44, No. 1,	147	(1965)
	Vol. 44, No. 5,	59	(1965)
	Vol. 44, No. 9,	56	(1965)
	Vol. 45, No. 9,	75	(1966)
	Vol. 46, No. 1,	56	(1967)
	Vol. 46, No. 5,	57	(1967)
	Vol. 46, No. 9,	56	(1967)
	Vol. 47, No. 2, Sección 2		(1968)
	Vol. 47, No. 6, Sección 2		(1968)
	Vol. 47, No.10, Sección 2		(1968)
	Vol. 48, No. 2, Sección 2		(1969)
	Vol. 48, No. 6, Sección 2		(1969)
	Vol. 49, No. 2, Sección 2		(1970)
	Vol. 49, No. 6, Sección 2		(1970)
	Vol. 49, No.10, Sección 2		(1970)
	Vol. 50, No. 2, Sección 2		(1971)
	Vol. 50, No. 6, Sección 2		(1971)
	Vol. 50, No.10, Sección 2		(1971)
	Vol. 51, No. 2, Sección 2		(1972)
	Vol. 51, No. 6, Sección 2		(1972)
	Vol. 51, No.10, Sección 2		(1972)
	Vol. 52, No. 2, Sección 2		(1973)
	Vol. 52, No. 6, Sección 2		(1973)
	Vol. 52, No.10, Sección 2		(1973)
	Vol. 53, No. 2, Sección 2		(1974)
	Vol. 53, No. 6, Sección 2		(1974)
	Vol. 53, No.10, Sección 2		(1974)

- 11.- Polyethylene
Chem. Eng. Vol. 59, No. 10, 260-268 (1952).
- 12.- Light, flexible and acidproof: Polyethylene
Chem. Eng. Vol. 61, No. 11, 192-193 (1954).
- 13.- A new material: irradiated polyethylene
Chem. Eng. Vol. 62, No. 9, 228-234 (1955).
- 14.- New high-temperature polyethylene
Chem. Eng. Vol. 63, No. 8, 122-124 (1956).
- 15.- High-pressure polyethylene process thrives
Chem. Eng. Vol. 65, No. 26, 42-45 (1958).
- 16.- What's happening to linear polyethylene?
Chem. Eng. Vol. 65, No. 19, 86-70 (1958).
- 17.- Linear polyethylene via the Phillips Process
Chem. Eng. Vol. 67, No. 7, 110-113 (1960).

- 18.- Versatile radiation process may cut cost of making -
polyethylene.
Chem. Eng. Vol. 70, No. 23, 97 (1965).
- 19.- Polymerization of ethylene
Chem. Eng. Vol. 73, No. 24, 127-131 (1966).
- 20.- Commercial low-pressure processes for Polymerisation
of ethylene
Chem. Eng. Vol. 74, No. 4, 159-164 (1967).
- 21.- Low-pressure polymerization of ethylene with solid -
catalysts.
Chem. Eng. Vol. 72, No. 2, 169-174 (1967).
- 22.- German Process uses Ziegler-Type catalysts to make wax
Chem. Eng. Vol. 75, No. 2, 88 (1968).
- 23.- Capital and operating costs for 54 chemical processes
Chem. Eng. Vol. 77, No. 13, 140 (1970).
- 24.- High density polyethylene polymerized in gas phase.
Chem. Eng. Vol. 79, No. 21, 104-105 (1972).
- 25.- Low-density polyethylene made in tubular reactor
Chem. Eng. Vol. 79, No. 12, 42-43 (1972).
- 26.- Dissolved catalyst starts in HD-Polyethylene route
Chem. Eng. Vol. 79, No. 28, 72-73 (1972).
- 27.- Polymer purification made easier in HDPE route.
Chem. Eng. Vol. 79, No. 7, 66-67 (1972).
- 28.- Lively markets stimulate new HDPE Technology
Chem. Eng. Vol. 79, No. 23, 62-66 (1972).
- 29.- The role of petrochemicals in plastics and resins.
Petroleum Refiner Vol. 32, No. 11 116 (1953).
- 30.- Polyethylene-petrochemical prodigy. (Part.1).
Petroleum Refiner Vol. 34, No. 2, 107-111(1955).
- 31.- Polyethylene-petrochemical prodigy. (Part.2).
Petroleum Refiner Vol. 34, No. 3, 187-192 (1955).
- 32.- Polyethylene (Low Pressure-Phillips).
Hydrocarbon Processing Vol. 34, No. 12,181 (1955).
- 33.- Polyethylene (Low Pressure-Ziegler).
Petroleum Refiner Vol. 34, No.12 180 (1955).
- 34.- Directed polymerization of ethylene and its homologues
Petroleum Refiner Vol. 34, No. 8,111-116 (1955).
- 35.- Polyethylene (high Pressure-ICI).
Petroleum Refiner Vol. 34, No. 12,179 (1955).

- 36.- Which polyethylene Process?
Petroleum Refiner Vol. 35, No.12,191-196 (1956).
- 37.- Which polyethylene is best ?
Petroleum Refiner Vol. 36, No.12,121-123 (1957).
- 38.- Polyethylene (Low Pressure-Slurry-Solution Process).
Petroleum Refiner Vol. 36, No.11,277 (1957).
- 39.- Polyethylene and Polypropylene (Low Pressure-Ziegler)
Petroleum Refiner Vol. 36, No.11, 278 (1957).
- 40.- Polyethylene (AGFO)
Hydrocarbon Processing Vol. 40, No. 11 265 (1961).
- 41.- Make high-density polyethylene using the Indiana --
Process.
Hydrocarbon Processing Vol. 43, No. 11 146-148 (1964).
- 42.- Where Polyethylene is made and used.
Hydrocarbon Processing Vol. 44, No. 2 127-132 (1965).
- 43.- High density polyethylene-Cabot Corp.
Hydrocarbon Processing Vol. 44, No.11 266 (1965).
- 44.- Ethylene & ethylene-propylene copolymers-3standar cil-
Co. (Indiana).
Hydrocarbon Processing Vol. 44, No. 11 265 (1965).
- 45.- Ethylene: how, where, whe-future
Hydrocarbon Processing.Vol. 45, No. 10 143-157 (1966).
- 46.- Polyethylene via radiation
Hydrocarbon Processing Vol. 47, No. 11,169-175 (1968).
- 47.- Polyethylene-Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.
Hydrocarbon Processing Vol47No. 11, 225 (1968).
- 48.- Polyethylene-Snam Progetti
Hydrocarbon Processing Vol. 48, No. 11,227 (1969).
- 49.- Here's how solvay makes HD-PE.
Hydrocarbon Processing Vol. 49, No. 11,179-182 (1970).
- 50.- Continuous Oxygen-initiated ethylene polymerization.
Industrial and Engineering Chemistry Vol. 50 No. 7, -
1049-1052 (1958).
- 51.- Low pressure polyethylene
Industrial and Engineering Chemistry Vol. 47 No. 4, -
11-A-13-A (1955).