

300618



UNIVERSIDAD LA SALLE

ESCUELA DE QUÍMICA  
Incorporada a la U.N.A.M.

ESTUDIO TECNICO ECONOMICO SOBRE  
EL POLIETILEN TEREFALATO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE.

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

MARTHA ROSA PACHECO SANCHEZ

DIRECTOR DE TESIS,

Ing. Fernando García Mata



## **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 está 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.

## I N D I C E

INTRODUCCION .....	1
<b>CAPITULO I</b>	
<b>Aspecto Fisico y Quimico del producto.</b>	
1.1 Propiedades de las materias primas.	
1.1.1 Acido Tereftalico Purificado.....	5
1.1.2 Etilen Glicol.....	10
1.2 Propiedades del producto.	
1.2.1 Propiedades Fisicas.....	13
1.2.2 Propiedades Quimicas.....	14
1.2.3 Propiedades y ventajas del PET.....	17
1.3 Reacciones.....	22
1.4 Usos.....	24
<b>CAPITULO II</b>	
<b>Aspectos del Mercado.</b>	
2.1 Produccion Mundial.....	32
2.2 Produccion en México.	
2.2.1 Disponibilidad de Materia Prima.....	34
2.2.2 Productores de la resina PET.....	36
2.2.3 Principales características de los productores de la resina PET.....	37
2.3 Consumo Nacional Aparente	
2.3.1 Importaciones.....	40
2.3.2 Exportaciones.....	42
2.4 Calculo de Consumo Nacional Aparente (C.N.A.) .....	44

2.5 Precios.....	48
2.5.1 Precio Internacional de la resina PET.....	49
2.5.2 Precio Nacional de la resina PET.....	50
2.5.3 Factores comparativos del PET en el mercado.....	51

### CAPITULO III

#### Tecnologías más importantes.

3.1 Proceso en general.....	52
3.2 Tecnología Goodyear.....	56
3.3 Tecnología Eastman.....	65
3.4 Tecnología Imperial Chemical Industries.....	83

### CAPITULO IV

#### Selección de la Tecnología más adecuada.

4.1 Materias primas.....	95
4.2 Equipo.....	96
4.3 Combustible y Fuerza.....	96
4.4 Subproductos.....	97
4.5 Selección del proceso más adecuado.....	97

### CAPITULO V

#### Tecnología Seleccionada.

5.1 Descripción del proceso seleccionado.....	99
5.2 Localización de la planta.....	104
5.3 Especificaciones de la resina PET.....	106
5.4 Balance de Materia.....	107
5.5 Diagrama de Flujo.....	121

<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>122</b>
<b>APENDICE.....</b>	<b>124</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>134</b>

## I N T R O D U C C I O N

A partir de los años 50's hace su aparición en el mercado mundial el poliéster, en la elaboración de fibras sintéticas, que serían a su vez, la materia prima para la fabricación de telas. En la década de los 60's el poliéster continúa su desarrollo y se emplea exitosamente en la fabricación de películas flexibles para empaques de diversos productos y cintas de cassettes.

Finalmente, a mediados de los 70's gracias a los avances tecnológicos en la fabricación de polímeros de alta pureza, conjuntamente con el desarrollo del proceso de inyección estirado soplado, aparecen en el mercado de E.U.A. los envases de 2 lts para bebidas carbonatadas.

Desde su introducción en 1977, se han establecido en el mercado mundial alrededor de 150 compañías para producir envases PET (Polietileno Tereftalato) en más de 40 países.

México es un país que está luchando por su propio desarrollo e independencia económica y tecnológica en muchos de los procesos de fabricación y transformación de productos, insumos y también servicios.

En este proceso de cambio y autosuficiencia se pretende en muchos aspectos alcanzar los mayores niveles de eficiencia en

producción y competitividad dentro del mercado doméstico y también en los mercados de exportación, por lo cual, se hace necesario contar con los elementos de producción y comercialización más avanzados y exitosos que garanticen que este proceso de cambio se desarrolle favorablemente.

Dentro de la industria del empaque y específicamente del envase en nuestro país, este proceso de cambio se dará en la medida en la que se logre el ajuste en los sistemas de producción, comercialización y distribución de los diferentes productos que llegan a las manos del consumidor final, significando esto en ocasiones un cambio también en las costumbres y hábitos de consumo de nuestra población.

A este respecto, se está gestando un cambio y una modernización en el uso de envases fabricados con resina PET ( Polietilén Tereftalato ) nuestro país. La resina PET, ( Polietilén Tereftalato ) por sus propiedades y características, cada día adquiere mayor importancia en la industria del envase al presentar una gran variedad de ventajas en comparación con otros materiales de uso similar.

Y no sólo eso, la resina PET ( Polietilen Tereftalato )ha sido catalogada como el material idóneo para la fabricación de envases contenedores de productos destinados a la exportación y éste punto para México es de suma importancia ahora que ha ingresado al GATT (Acuerdo General Sobre Aranceles y Comercio) y se prepara para competir en los mercados internacionales. Por lo que debe mejorar la calidad de sus productos para que sean aceptados en el extranjero.

En la parte inicial de este trabajo se hace una descripción de las propiedades tanto físicas como químicas del producto, así como también de las materias primas. En la segunda parte se hace un estudio estadístico del mercado , además del cálculo del Consumo Nacional Aparente del PET ( Polietilen Tereftalato ). En la tercera parte se describen las principales tecnologías para la fabricación del mismo comparandolas entre sí , con el objeto de seleccionar la más adecuada. Por último se describe la tecnología seleccionada y se hacen los cálculos del balance de materia, así como también la selección del lugar para la localización de la planta.

El objetivo de este trabajo fue el de analizar las tecnologías más importantes, o sea las que más se usan para la producción de PET en México y en el mundo, y así seleccionar la más adecuada; además de hacer una investigación de este mercado ya que es nuevo y al parecer promete mucho a futuro. Debido a sus propiedades está sustituyendo a otros materiales. De acuerdo con esta investigación México cubre su Consumo Doméstico, pero además exporta parte de su producción principalmente a Latinoamérica; lo que significa un buen ingreso de divisas al país. Es importante hacer notar que se espera tener una gran demanda de este material, ya que al entrar México al GATT y al Mercado de Libre Comercio tendrá que sustituir por Polietileno Tereftalato varios materiales de empaque, para cumplir con las especificaciones y requerimientos de otros países.

## CAPITULO I

### ASPECTO FISICO Y QUIMICO DEL PRODUCTO

#### 1.1 PROPIEDADES DE LAS MATERIAS PRIMAS.

Existen en el mercado tres grados diferentes de Polietilen Tereftalato (PET) en el mercado: el PET grado fibra, el PET grado botella, el PET grado ingeniería y copoliésteres. Todos son polímeros termoplásticos de condensación lineal basados en el Dimetil Tereftalato (DMT) o Acido Tereftálico Purificado (PTA). Para la realización de este estudio sólo se tomará en cuenta el PET grado botella.

Las materias primas para la formación del Polietilen Tereftalato son el PTA y el Etilenglicol (EG). El PET también puede obtenerse mediante la reacción del DMT y el EG pero sólo se considerará la reacción con PTA.

##### 1.1.1 Acido Tereftálico Purificado.

Hoy en día se conocen un gran número de métodos para la síntesis del Acido Tereftálico usando ácido ftálico, benceno, tolueno, paraxileno, etc.

## Proceso ANOCO.

En este proceso el PTA, donde es formado por la oxidación catalítica del paraxileno con Co-Mn-Br en ácido acético, es separado y secado, luego dispersado en agua para ser disuelta por calor. La solución de PTA se manda a una columna de reducción de alta presión con catalizador para su reducción y purificación. El efluente de PTA se cristaliza, filtra y se seca por etapas para obtener PTA purificado.

El PTA es expuesto a altas presiones y temperaturas para hacer una solución acuosa de PTA. Pasa a través de un reactor con Pd como catalizador; la solución sufre los siguientes cambios: las principales impurezas son reducidas a compuestos solubles; y los compuestos de alto punto de ebullición son removidos con carbón activado.

El P-xileno es aislado de una mezcla de xilenos que contienen aproximadamente 19.0% de P-xileno, 47.0% de M-xileno, 21.0% de O-xileno y el resto es Etil-Benceno y pequeñas cantidades de parafinas, naftenos y otros compuestos aromáticos.

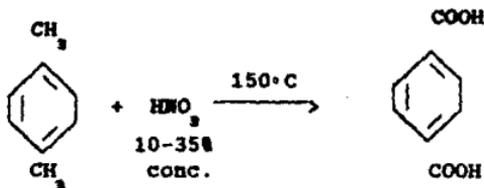
Para aislar el P-xileno de la mezcla, el método de cristalización por baja temperatura es el usado por medio de este método, es posible obtener 95-98% de P-xileno.

Punto de ebullición y fundido <sup>1</sup>

( Temperatura °C )

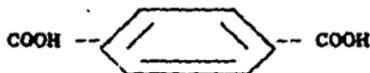
Compuesto	Ebullición	Solidificación
P-xileno	138.4	13.3
M-xileno	139.1	-47.9
O-xileno	144.4	-25.2
Etil-benceno	136.2	-95.0
Tolueno	110.6	-95.0

Reacción



Propiedades del Acido Tereftálico Purificado <sup>2</sup>

El PTA es un ácido carboxílico, cuyo estado natural es sólido blanco cristalino y que generalmente es requerido en un estado de alta pureza; y sus principales características son:



Fórmula:  $\text{C}_8\text{H}_6 (\text{CO}_2\text{H})_2$

Peso molecular: 166.13 g/gmol

1) Enrique Villalpando, Tests 1976

2) Perfil Químico Tecnológico 1987, p. 27

Punto de ebullición: sublima a temperatura mayor de 300°C

Punto de fusión: >570°F

Solubilidad: en 100 partes<sup>3</sup>

Solvente	25°C	120°C	160°C	200°C	240°C
Metanol	0.1		2.9	15	
Agua	0.0019	0.08	0.28	1.7	9.0
Ac. acético	0.095	0.8	0.75	1.8	4.5
Ac. fórmico	0.5				
Ac. sulfúrico	1.7				
Dimetilformamida	20				

Presión de Vapor (mmHg @ 20°C): 0.01.

Constantes de disociación en solución acuosa @ 25°C:

pK1	pK2
3.54	4.46

$\Delta H$  @ 25°C: -816 KJ/mol

Punto triple (°C): 427

Calor latente de sublimación (KJ/mol): 142

Punto de sublimación (°C): 404

Calor específico (J/Kg K): 1202

Calor de combustión (KJ/mol): 3223

<sup>3</sup> Kirk & Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, p. p. 747-748

## Precauciones y notas de seguridad.

### Efectos a la exposición:

Ojos: Ninguno

Piel: Ninguno

Sis. respiratorio: Irritación

Estado crónico: cuando es alimentado al 3% en la dieta de las ratas produce cálculos en la vesícula urinaria en 60 días y cálculos en la vejiga y riñones en 90 días.

Dosis letal: 15.38 g/Kg (en ratas).

Recomendaciones: no respirar el polvo. debe usarse ventilación adecuada y/o mascarillas especiales si no se puede controlar el polvo.

### Flamabilidad

Indice de explosividad: 6.9

Temperatura de Ignición: 1250°F

Energía mínima de ignición: 0.02 Joules

Severidad de la explosión: 2.3

### 1.1.2 Etilen Glicol.

El Etilen Glicol es la otra materia prima principal para la síntesis y obtención del PET.

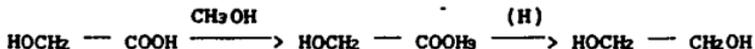
Usualmente el EG es obtenido por medio de una oxidación directa del etileno por aire u oxígeno puro y usando plata como catalizador; nos da óxido de etileno y haciendo en seguida una deshidratación:



La reacción de hidratación del óxido de etileno ocurre a una elevada temperatura y en presencia de catalizadores. Este método es susceptible de llevarse a la práctica en los países o regiones que tengan grandes recursos petrolíferos, que es donde podemos obtener el etileno.

Existe otro método indicado en la literatura especializada para obtener EG cuando no se tenga la facilidad de contar con grandes recursos petrolíferos; ésta es por medio de la acción del Formaldehído, Monóxido de Carbono y Agua. En la primera etapa se

forma el Acido Glicólico, se lleva a cabo una esterificación y luego hidrogenando el ester obtenemos el EG.



El producto obtenido es purificado, ya que cualquier concentración de impurezas, tiene un efecto muy grande en el polímero obtenido. El EG no debe contener aldehidos, compuestos de cloro, ni substancias de alto punto de ebullición que puedan bloquear el crecimiento de las cadenas de polímero durante la policondensación.

### Propiedades del Etilen Glicol.<sup>3</sup>

El EG es la otra materia prima principal para la síntesis y obtención del PET.

A continuación damos las principales propiedades del EG:

Peso Molecular (g/gmol): 62.07

Punto de fusión (°C): -15.6

3: Chemical Engineer Handbook

Punto de ebullición (°C): 197.4

Densidad (g/cm<sup>3</sup>):

• 20°C 1.115

• 138°C 1.023

Indice de refracción  $\eta_d^{20}$ : 1.4316

Viscosidad en Centipoises:

• 20°C 19.90

• 140°C 1.04

Capacidad de calor (Cal/g°C):

de 20 a 195°C 0.6808

de 17 a 96°C 0.6268

de 33.5 a 36.5°C 0.5910

Calor latente de vaporización (cal/g):

• 197.4°C 190.9

• 130.6°C 235.5

Punto de flasheo (°C): 111-116

Punto de ignición espontaneo (°C): 413-415

## 1.2 Propiedades del producto<sup>o</sup>

### 1.2.1 Propiedades Físicas.

Densidad (g/cm<sup>3</sup>):

Polímero con sus moléculas orientadas:	1.380
Polímero amorfo:	1.330
Polímero cristalino:	1.455

Índice de refracción óptica:

@ 25°C	1.574
@ 2°C	2.480

Punto de fusión (°C): 265

Punto inicial de pérdida de resistencia (°C): 248

Punto inicial de ablandamiento (°C): 230-240

Calor específico (Cal/g°C):

de -20°C a 60°C	$0.2502 + 9.40 \times 10^{-4} t$
de 270°C a 290°C	$0.3243 + 565 \times 10^{-4} t$

Conductividad térmica (Cal/cm.seg°C):  $3.36 \times 10^{-4}$

Calor latente de fusión (Cal/g): 11-16

Coefficiente de volumen de expansión:

de -30 @ +60°C	$1.6 \times 10^{-4}$
de 90 @ 190°C	$3.7 \times 10^{-4}$

Resistencia a la baja temperatura:

Permanece elástico a los 60°C

Inflamabilidad:<sup>7</sup>

Prende y arde con mucha dificultad.

Resistencia a la rotura ( $\text{Kg/cm}^2$ ): 1750

Elongación a la rotura (%): 50-70

Módulo de elasticidad ( $\text{Kg/cm}^2$ ): 35200

Resistencia al impacto ( $\text{Kg/cm}^2$ ): 90

Peso Molecular (número promedio g/gmol): 24000

Peso promedio (g): 28000

Cristalinidad (% peso): 50

Viscosidad intrínseca: 0.76

Acetaldehído residual (ppm): 3

Tamaño del granulado (PELET  $\text{mm}^3$ ): 2.5

Forma del granulado: cubo

### 1.2.2 Propiedades Químicas.

En el PET la orientación de sus moléculas es lineal completamente, por lo tanto las macromoléculas son fácilmente orientadas cuando la fibra es estirada, tomando sus posiciones paralelas unas cadenas respecto a otras.

En compensación con otras muchas fibras poliméricas, el punto de fusión del PET es bastante alto. Esto es debido principalmente a la inflexibilidad de la cadena en la macromolécula, ya que las

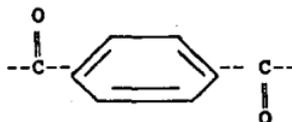
7: Panorama Plástico. Nov. / Dic. 1967. p. 40

fuerzas de atracción de Van der Waals la distancia entre una y otra es comparativamente pequeña.

La inflexibilidad de las cadenas macromoleculares del PET es determinada por la inflexibilidad del grupo característico (que varía en forma particular o independiente del resto de la cadena), no compensada en este caso por la flexibilidad de las uniones vecinas de las partes alifáticas cortas de la cadena.



GRUPO FUNCIONAL



CONFIGURACION DE UN ANILLO  
CON FUNCION CARACTERISTICA

El PET puede ser obtenido en los estados amorfo y cristalino pero la razón principal para la tendencia del PET hacia la cristalinización es la alta regularidad estequiométrica de la estructura dentro de la macromolécula y su factibilidad para compactarse densamente, gracias a la disposición de sus anillos aromáticos casi todos distribuidos en un mismo plano.

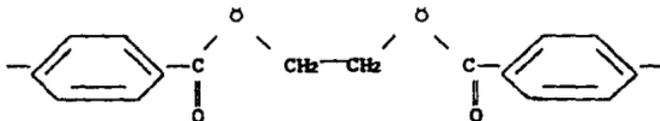
La cristalinización es facilitada por el hecho de que las moléculas del PET no son curvas.

Un rápido enfriamiento del PET fundido, por ejemplo: por inmersión en agua fría, se obtendría un polímero completamente amorfo. En este estado es completamente transparente y su densidad igual a  $1.33 \text{ g/cm}^3$ . Es notorio el hecho de que el polímero nunca se cristaliza totalmente y durante ésta el poliéster pierde su transparencia y lustre dándonos una apariencia de sustancia blanca lechosa.

En el momento de la cristalización otras propiedades del polímero cambian, por ejemplo: el coeficiente de expansión, calor específico, el factor de compresibilidad, su módulo de elasticidad y la constante dieléctrica.

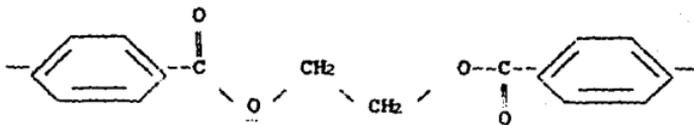
Durante el proceso de cristalinización del PET, la estructura estequiométrica de la cadena molecular cambia. Las macromoléculas del PET amorfa tienen configuración Cis:

CONFIGURACION CIS



Durante la cristalinización, cambia a Trans:

#### CONFUGURACION TRANS



#### Peso Molecular del PET.

Para obtener un buen polimero es necesario cuidar durante el proceso que este adquiriera su peso molecular específico. El P.M. del polimero cambia durante el proceso de degradación térmica predomina sobre el proceso de crecimiento de cadenas, las cadenas moleculares son destruidas (cracking), dando lugar a la aparición de numerosas cadenas cortas llamadas grupos terminales carboxílicos y el producto obtenido es mucho menos viscoso y se vuelve oscuro. Para un proceso de policondensación es necesario determinar continuamente el P.M. del polimero.

#### 1.2.3. Propiedades y ventajas del PET grado botella en envases.

Algunas de las principales propiedades son:

-Excelente claridad y brillo.

- Diseño compacto.
- Dureza y resistencia al impacto.
- Seguridad (inastillable).
- Estabilidad química y térmica.
- Variedad de diseño.
- Baja permeabilidad.
- Sin problemas de llenado.
- Buena procesabilidad.
- Bajo costo de producción.

Una de las más importantes ventajas contra el vidrio es el bajo peso. El uso del PET en botellas para envasar alimentos está gobernado por la Foods & Drugs Administration de los Estados Unidos en la regulación No. 177-1630 de marzo 15 de 1977.

#### Bajo Peso

La alta resistencia debido a su orientación molecular permite producir envases con una reducción del 50% en peso comparado con los envases de vidrio no retornables.

#### Resistencia al impacto.

La resistencia del PET evita pérdidas de producto ocasionadas durante el llenado, distribución y venta. Además estos envases son más seguros para el consumidor debido a su mayor resistencia a la fractura.

### Permeabilidad Gaseosa.

La permeabilidad de anhídrido carbónico y otros gases a través de las paredes de los envases de PET es muy baja comparada con otros termoplásticos. El PET tiene baja transmisión al oxígeno y al vapor de agua.

### Resistencia Química.

El PET tiene muy alta resistencia a minerales y ácidos orgánicos a temperatura resistente a los hidrocarburos alifáticos, alcoholes y soluciones de sales inorgánicas.

Es atacado por alcalinos hidrocarburos clorados y cetonas, los cuales afectan la cristalización en las paredes del envase.

### Efectos en el medio ambiente.

La botella de PET es un ventajoso envase desechable que puede reciclarse y usarse en la producción de nuevas botellas y otros fines. No ofrece problemas de basura (contaminación ambiental), puede comprimirse y reducir el espacio ocupado por la botella.

En las plantas de incineración, las botellas de PET no producen gases nocivos, su comportamiento es similar a la madera, pudiendo aprovecharse su contenido energético.

### Pureza e Higiene.

Pureza e higiene de alta calidad lo que mantiene las características de los productos envasados.

La interacción entre el material de la botella y los componentes de la bebida pueden afectar el sabor aroma y hasta la condición soluble de la bebida. Las pérdidas o ganancias de gases como  $O_2$ ,  $CO_2$  afectan también el volumen pudiendo pasar del mínimo autorizado. Se anexa una tabla permeabilidades de diversos plásticos a gases.

Permeabilidad de gases al O<sub>2</sub> y a la humedad.<sup>®</sup>

	Oxígeno (mil c.c.) <sup>a</sup>	Humedad (mil g) <sup>b</sup>	CO <sub>2</sub>
PET	6.0	1.4	12-20
AM-BAREX	0.8	5.0	3
-CYCOPAC 920	3.3	7.5	-
-CYCOPAC 930	1.2	4.5	-
Policarbonato	300	11.0	-
PVC	10	3.5	20-40
P.P.	120	0.7	150
HDPE	168	0.3	300
LDPE	220	1.0	-
Vidrio	0	0	-
Acero	0	0	-

a) Número de c.c. de oxígeno que permea una película de 0.001" esp. y 10 pulg<sup>2</sup> en 24 horas a presión atmosférica.

b) Número de gramos de humedad transmitidas a través de una película de 0.001" Esp. y 100 pulg<sup>2</sup> en 24 horas a una temperatura de 100°F (36.4°C) y 95% de humedad relativa.

El acrilonitrilo fue prohibido al encontrar efectos carcinogénicos al ser ingerido, pues han encontrado trazos de monómero que migra del envase al contenido.

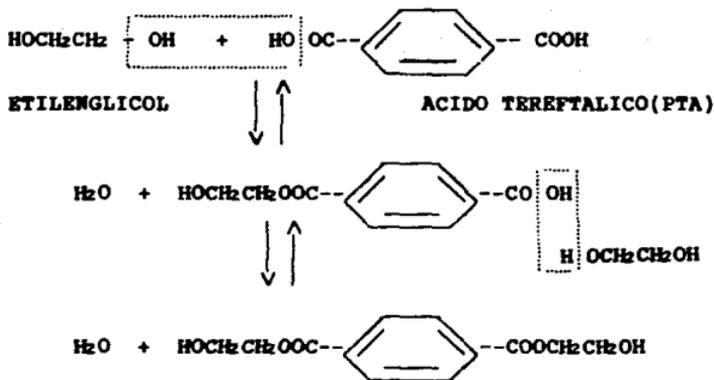
®) Morgan & Stanley Co., July 1977, p 12

### 1.3 Reacciones.

Hay dos tipos de reacciones que se llevan a cabo en el proceso:

1. Esterificación.
2. Polimerización.

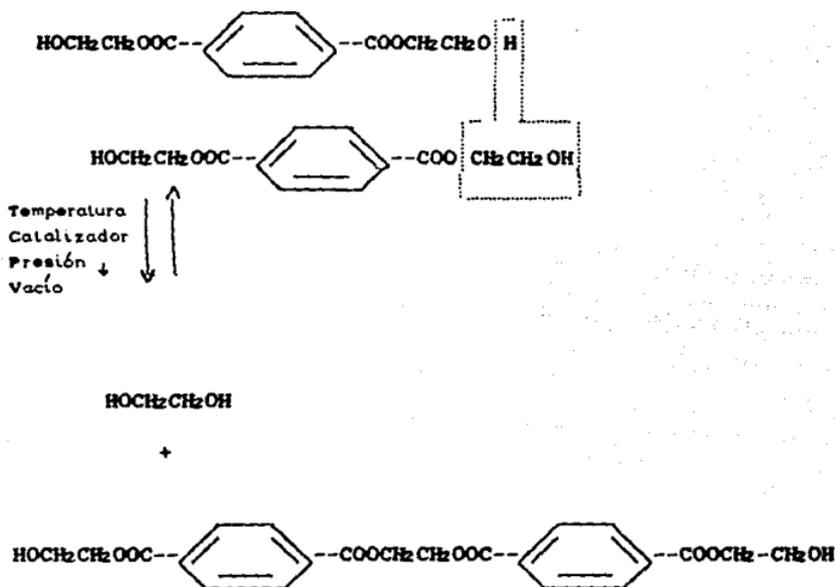
#### a) Reacción de Esterificación.



#### Observaciones:

1. El agua es subproducto de la reacción.
2. No se requiere catalizador.
3. El medio de la reacción es heterogéneo.

b) Polimerización por vía Policondensación.



Observaciones:

1. La reacción es reversible.
2. El Etilen Glicol es el subproducto de la reacción.
3. Se requiere catalizador.

### Grado de polimerización ( DP ).

El grado de polimerización de polímeros, DP, es la medida directa, del avance de la reacción. En concreto, es el número de unidades monoméricas que forman la cadena del polímero.

Para PET el valor DP, puede variar entre 50 a 150. Las fibras textiles se encuentran en el límite bajo ( 50 a 80 ) mientras que para cuerda de llanta y alfombras van entre 80 a 150.

El DP puede calcularse en la siguiente ecuación:

$$DP = \frac{N_0}{N} = \frac{T_0}{T} = \frac{1}{1 - P}$$

$$P = \frac{T_0 - T}{T_0} = \text{avance de la polimerización}$$

$T_0, T$ ; Grupos finales meq/10<sup>6</sup>.

$N_0, N$ ; Número de moléculas (cadenas) moles/g.

En policondensación:  $T_0 = 2 N_0$ .

#### 1.4 Usos.

Se ha observado que conforme transcurren los años se esta logrando cada vez más aceptación por parte de los consumidores de todos los países donde se ha vendido el PET grado botella como material de envase.

Mientras que los productores del envase PET en Europa encontraron al mercado algún tiempo después que sus contrapartes en Estados Unidos, la diversificación de nuevas aplicaciones ha sido más lenta en Norteamérica. Las compañías de plásticos europeas, estuvieron estudiando el potencial del PET como material de empaque para alimentos, químicos, licores y cosméticos, mientras que el mercado de Estados Unidos se dedicaba en un 100% a bebidas carbonatadas, sin embargo, esta situación está cambiando, las compañías en Estados Unidos se han emparejado con los desarrollos europeos y están empezando a tomar el liderato de nueva cuenta.

#### Bebidas Carbonatadas.

La primera aplicación a nivel comercial del envase de PET fue con las bebidas carbonatadas en el año 1977 con un envase de dos litros con el cual abrió un sector del mercado. Ya que un envase de vidrio en éste tamaño resultaría bastante peligroso.

Los envases de 1.5 y 1.0 litros también han tenido una gran aceptación por parte del consumidor.

Otro aspecto muy importante es que los fabricantes de envases pudieron ofrecer un empaque que cumple perfectamente con todos los requisitos establecidos por las compañías embotelladoras y por la FDA en cuanto a vida de anaquel, calidad y diseño se refiera.

#### Agua Mineral.

Si consideramos la excelente transparencia y brillo superficial del envase de PET, su aplicación de agua mineral resulta un éxito comercial, puesto que se puede apreciar perfectamente su frescura natural.

#### Cerveza.

La industria de la cerveza ha dado la bienvenida al desarrollo del empaque de PET, ya que ha creado un mercado adicional en el tamaño de dos litros, lo cual ha significado mayores ventas.

#### Licores.

Durante los últimos años los destiladores más importantes iniciaron el desarrollo del envase de PET para licor en el tamaño de 1.75 litros.

Varios años de intenso desarrollo y análisis han determinado que la botella de PET cumple perfectamente con todos los parámetros requeridos por el sector licorero.

#### Aceite Comestible.

Otra aplicación importante para el PET, es poder fabricar envases para aceite comestible ya que el hecho de estar aprobado por la FDA despeja cualquier duda sobre el efecto nocivo que pudiera tener sobre las características organoplásticas del producto. Y quizá el mejor ejemplo de penetración del PET en un mercado de botellas es la industria del aceite comestible.

#### Vinos.

Para esta aplicación, el PET ha tenido una gran aceptación en varios países y especialmente en los vinos que se mueven en grandes volúmenes, ya que se conserva intacto el sabor, color y brillo tradicional de este producto.

#### Cosméticos.

A partir de 1977 por primera vez en Alemania aparecen envases de PET para envasar productos cosméticos, donde la magnífica transparencia, brillo y su sofisticada delicadeza del envase de

PET, constituyen un factor muy importante en la buena imagen que el fabricante quiere ofrecer del producto.

#### Productos Medicinales.

El PET esta funcionando extraordinariamente bien en esta aplicación básicamente por sus excelentes propiedades de barrera, alta resistencia al impacto, su aprobación FDA y su magnífica transparencia.

La aplicación y uso del PET en el área farmacéutica se dió después de haberse probado esta resina con pruebas extensivas para su aceptación, actualmente compañías grandes del mercado mundial tienen en su línea productos del tipo de suplementos de minerales, herbáceos y nutritivos que contienen vitaminas A, B, C y E, al igual que otros productos multivitamínicos, minerales, aminoácidos y suplementos compuestos haciendo hincapié que estas vitaminas son de origen natural.

Las ventajas que se han obtenido al trabajar con envases PET son por ser más livianos, por tener resistencia contra astillamiento además de que se ha visto que éstos tienen mayor capacidad debido a que sus paredes son más delgadas, así mismo han logrado una mejor adherencia del envase PET con la tapa de polipropileno y con el sello de inviolabilidad.

- Jarabe para Tos.
- Enjuague Bucal.
- Vitaminas.
- Otros.

#### Alimentos.

Para ciertos alimentos donde el oxígeno no resulta un obstáculo para lograr cierta vida de anaquel definida y que sean llenados en frío.

El PET resulta muy atractivo por su precio y propiedades mecánicas, puede tener un gran número de opciones en cuanto a forma, diseño y color de los envases, de ésta manera, podemos encontrar en el mercado pepinillos, aceitunas, aceite de oliva, miel, mermelada, pasta para mole, mantequillas, salsas, vinagres, mostaza, mayonesa, etc.

#### Nuevos desarrollos.

Debido a los grandes adelantos que han surgido a través de éstos últimos años en cuanto a diversificación de maquinaria y moldes, se ha hecho posible la fabricación de envases multicapas para sustituir a los tradicionales de hojalata.

Para productos que requieren de un llenado en caliente tales como jugos, salsas, etc, el reciente desarrollo de la botella PET " Estable al calor " ( Heat Stable ) será relevante.

Uno de los avances más excitantes ocurridos es la introducción en el Reino Unido de charolas termoformadas, que están siendo adoptadas por el creciente mercado de comida fría.

Se ha lanzado al mercado un grado de PET de alta cristalinidad, el cual ofrece a los fabricantes de alimentos un sustituto del " FOIL " o cartón recubierto y fácilmente supera a ambos en características de comportamiento. Es realmente una resina de alta temperatura.

## CAPITULO II

### ASPECTOS DEL MERCADO.

En los últimos 20 años el plástico para envases ha crecido notablemente y a medida que salen nuevas variedades de plástico, cada vez es mayor el reemplazo de materiales tradicionales como metal, papel, vidrio e incluso plásticos nuevos por plásticos más antiguos.

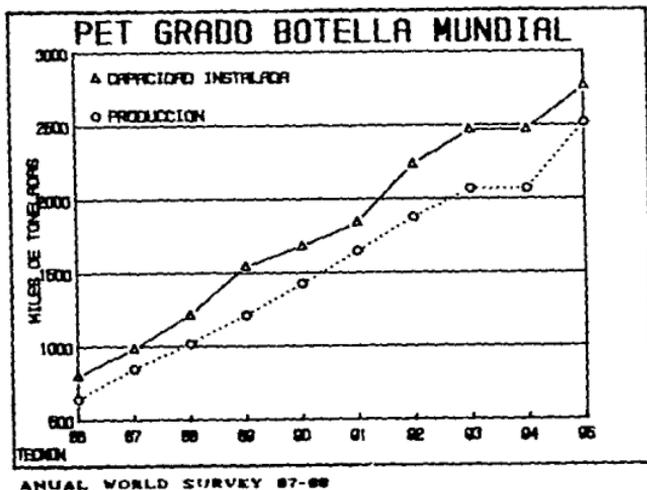
En las diversas áreas en donde son usados éstos materiales se ha tenido una introducción en diferente nivel en artículos para el hogar ha crecido en un 65 %, en tanto en cosméticos, su avance ha sido menor y todavía menor en el campo de la medicina y la salud. En el área de bebidas embotelladas el desarrollo ha sido arriba de cualquier expectativa y se espera que llegue a desplazar el 80 % de los materiales.

Las características primarias buscadas en un envase son: protección, preservación e higiene. En el caso de las botellas de PET sobresalen éstas ventajas tanto para el consumidor como para el productor.

Hasta hace poco tiempo el vidrio y la lata fueron los envases universales para todo tipo de líquidos. Al entrar en el campo de los envases, los plásticos, a una velocidad sorprendente, han desplazado a éstos materiales.

## 2.1 Producción Mundial.

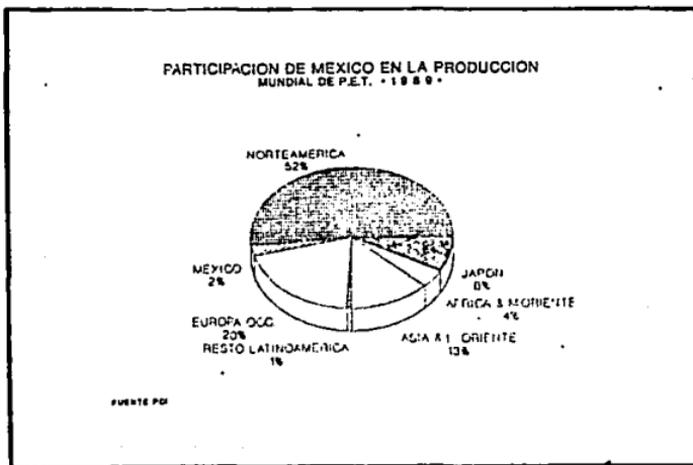
La gráfica siguiente nos muestra el comportamiento que ha tenido la producción de PET en el mundo, así como también la producción que se espera tener en años posteriores. En la gráfica también se puede apreciar la comparación entre la capacidad instalada y la producción. Se puede observar que a nivel mundial existe una capacidad instalada que no esta siendo utilizada.



La capacidad instalada nos indica cual es la producción máxima a la que se puede llegar, pero la producción real es menor. Se observó que en el período 86 - 89 se tuvo un 82.4 % de utilización de la capacidad instalada, es decir, que se utilizó el 82.4 % de dicha capacidad. Para el año 1995 se espera alcanzar una

producción de 2,570 millones de toneladas por año utilizándose el 86.9 % de la capacidad instalada. El mal es un porcentaje alto de utilización, en el cual los equipos funcionan con alta eficiencia y costo bajo.

México empezó a producir la resina PET en 1986; debido a esto su participación a nivel mundial es pequeña apenas el 2.47 % de la producción mundial; es importante hacer notar que el 40 % de la producción nacional se exporta a Europa, Estados Unidos, Medio Oriente y otras regiones.



Como se mencionó anteriormente el 40 % de la producción de PET se exportó en 1989 a diversas regiones del mundo en la siguiente proporción:

Distribución de las exportaciones en 1989 de PET por región.

Región	Porcentaje
Latinoamérica	63.29 %
Norteamérica	22.09 %
Europa	11.03 %
Asia	3.58 %

Fuente: Bancomext, exportaciones  
Ene. - Dic. 1989

Como se puede observar en la tabla anterior la mayor parte de las exportaciones se realizaron a Latinoamérica, donde el 33.9 % se realizaron a Ecuador. El 22.09 % de las exportaciones se realizaron a Estados Unidos; esto se debe a que muy pocos países de esta región produce la resina PET. México es el principal productor de esta resina en Latinoamérica con el 61 % de la producción.

## 2.2 Producción en México.

### 2.2.1 Disponibilidad de Materia Prima.

Los únicos productores de materias primas en México son Tereftalatos Mexicanos (TEMEX) y PETROCEL; a finales de 1988 estas dos compañías se fusionaron formando la compañía PETROCEL/ TEMEX perteneciente al grupo ALFA; por lo que la producción de PTA / DMT se ha transformado en un monopolio.

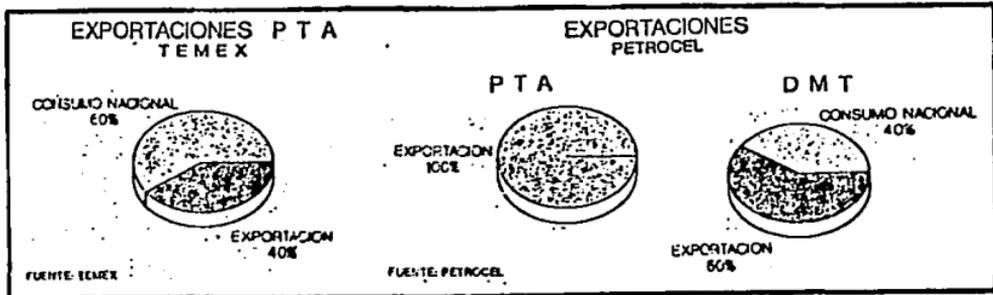
PRODUCCION DE MATERIA PRIMA

1989 (miles de toneladas)

Empresa	Capacidad Instalada	Producción	% Utilización
<b>TEMEX</b>			
PTA	240	228	95
<b>PETROCEL</b>			
PTA	60	25	41
DMT	290	260	89
<b>TOTAL</b>			
PTA	300	253	84
DMT	290	260	89

FUENTE: PETROCEL/TEMEX

En donde el 40 % de la producción de PTA de TEMEX es exportada principalmente a Asia y el resto ( 60 % ) es para consumo nacional, y la tendencia es de 50 % exportación y 50 % consumo nacional, es decir está aumentando el consumo externo de PTA. En el caso de PETROCEL el 100 % de la producción de PTA es exportado; y el 60 % de la producción de DMT es exportado.



### 2.2.2 Productores de la resina PET.

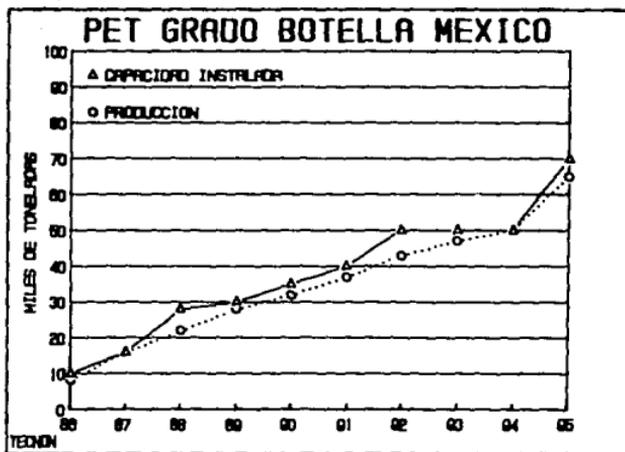
En la siguiente tabla se muestran los productores de la resina PET en México con su capacidad instalada actual, así como los planes de expansión.

**PRODUCTORES DE RESINA PET EN MEXICO**  
(Capacidad Instalada en miles de toneladas)

EMPRESA	LOCALIZACION	MATERIA PRIMA	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995
CELANESE MEX.	QUERETARO	P.T.A.	10	18	30	20	20	20	20	20	20
FIBRAS QUIMICAS	MONTERREY	D.M.T.	--	--	--	6	10	20	20	20	20
KIMEX	TALAMAMTLA	P.T.A.	6	10	10	10	10	10	10	10	10
<b>TOTAL</b>	////////	//////	16	28	30	40	60	60	60	60	70

FUENTE:PCI.WORLD SUPPLY/DEMAND REPORT 88-89

Como se puede apreciar en la tabla anterior Fibras Químicas planea la construcción de una planta de PET para mediados de 1990, alcanzando la capacidad máxima ( 20 mil ton/año ) en 1992. Celanese Mexicana, en cambio planea una expansión para 1995 a 40 mil ton/año. Actualmente los únicos productores de PET en México son Celanese Mexicana y KIMEX; donde Celanese domina el mercado nacional. Ambas utilizan como materia prima el PTA; mientras que la planta en proyecto operaría con DMT como materia prima.



En el período 87 - 89 se observó un crecimiento del 36 % en la producción; y en el período 90 -95 se espera un crecimiento del 14 %. También se puede observar un porcentaje de utilización del 90.06 % en el período 87 - 89 y se espera alcanzar un 92.7 % de utilización para 1995.

2.2.3 Principales características de los productores de la resina PET.

Celanese Mexicana.

Celanese Mexicana, líder en el mercado, cuenta con las siguientes características:

#### Comercialización.

- Fuerte imagen de marca.
- Ampliamente conocido tanto en la Industria Textil como en la Industria Química.
- Empresa reconocida mundialmente.
- Amplia línea de Productos, por lo que se encuentra en diferentes mercados.
- Tiene permiso de la FDA para exportar a E.U..
- Producto con marca " Tercel ".

#### Tecnología.

- Cuenta con asistencia técnica.
- Mayor productividad.
- Mejor calidad.

Como resultado de lo anterior Celanese Mexicana tiene una mayor participación en el mercado de la resina PET; aunque KIMEX cuenta con menor tiempo y experiencia en el mercado, lo que explica su menor participación KIMEX es una empresa que planea una expansión en su producción y mejora la calidad de su producto día a día para así obtener el permiso de la FDA para exportar a los Estados Unidos.

**PARTICIPACION EN EL MERCADO NACIONAL  
DE LA RESINA P E T**



FUENTE: CELANESE MEXICANA ESTADISTICAS

Línea de productos de las empresas productoras de PET.

CELANESE MEXICANA		KIMEX, S.A.	
<b>Amplia línea de Productos:</b>		<b>Línea de productos limitada:</b>	
<b>Productos</b>	<b>Marcas</b>	<b>Productos</b>	<b>Marcas</b>
PET	TERCEL	PET	KIMPET
Celofan	CLARAFAN	Poliester	S/M*
Poliester		Filamento	S/M
Fibra Corta	S/M	Fibra Corta	S/M
F. Continuo	S/M	Wylon	S/M
HAT	S/M		
BOPP	S/M		

\* sin marca

## 2.3 Consumo Nacional Aparente (C.N.A).

### CONSUMO NACIONAL APARENTE 1989 (Miles de Toneladas)

PRODUCCION 28.00	+	IMPORTACIONES 0.125	-	EXPORTACIONES 6.69	=	C. N. A. 21.435
130.69	+	0.58	-	31.21	=	100 %

Los resultados anteriores muestran que el consumo nacional está cubierto casi en su totalidad por la producción nacional, ya que se importa solo el 0.58%, y se exporta un alto porcentaje de la producción.

#### 2.3.1 Importaciones.

Las importaciones de resina PET registradas en el periodo 1985 a 1989 se muestran en la tabla siguiente:

AÑO	VOLUMEN (M T M)	VALOR (Mill Dlls)
1985	0.06	0.11
1986	0.18	0.31
1987	0.002	0.02
1988	0.24	0.52
1989	0.12	0.27

FUENTE: BANCOMEXT. IMPORTACIONES  
ENE-DIC 1989

La tabla anterior nos muestra la tendencia que han tenido las importaciones de resina PET en México durante los cinco años anteriores.

Tanto las exportaciones como las importaciones son registradas por el Banco de Comercio Exterior (Bancomext) por medio de una fracción arancelaria. En el caso de la resina PET la fracción arancelaria de Importación es la siguiente:

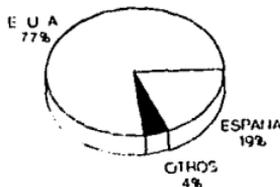
FRACCION	DESCRIPCION	IMPUESTO AD VALOREN
3901 B 009	TEREFTALATO POLIETILENO	33 %

La fracción anterior se basa en el sistema antiguo (NCCA) pero a partir de 1988 se implantó un nuevo sistema llamado "Sistema Armonizado" donde la fracción del Tereftalato de Polietileno es: 3907.6001.

Las importaciones registradas en 1989 por país de origen son las siguientes:

IMPORTACIONES POR PAIS DE ORIGEN  
1989

PAIS DE ORIGEN	VOLUMEN (M T M)	VALOR (Mill Dlls)
E.U.A.	0.096	0.23
España	0.024	0.035
TOTAL	0.24	0.52



FUENTE: BANCOMEXT. IMPORTACIONES  
ENE DIC 1989

Se importó resina PET de España y Estados Unidos, éste último con el mayor porcentaje. El volumen que se importa es mínimo comparado con la producción nacional, y es de 0.4 %.

### 2.3.2 Exportaciones.

Las exportaciones de resina PET registradas en el periodo 1985-1989 se muestran en la tabla siguiente:

ANO	VOLUMEN (M T M)	VALOR (Mill Dlls)
1985	0.81	1.24
1986	2.86	2.99
1987	3.44	5.29
1988	8.83	10.10
1989	6.69	9.05

FUENTE: BANCOMEXT. EXPORTACIONES  
ENE-DIC 1989

Como se puede observar las exportaciones en el periodo 85-89 aumentaron más del 100% (121%) en cambio de 1988 a 1989 disminuyeron en un 25%.

La fracción arancelaria de exportación y su descripción es la siguiente:

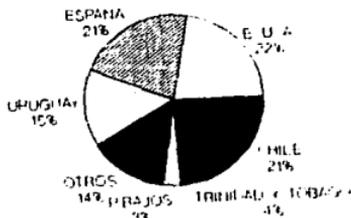
FRACCION	DESCRIPCION
390100 A 99	DEMÁS PRODUCTOS DE CONDENSACION

La fracción anterior se basa en el sistema anterior (NCCA) pero a partir de 1988 se implantó un nuevo sistema llamado "Sistema Armonizado" donde la fracción, que además de especificar que se refiere al Tereftalato de Polietileno, es: 3907.60.

Las exportaciones registradas en 1989 por país de origen son las siguientes:

EXPORTACIONES POR PAIS DE ORIGEN  
1989

PAIS DE ORIGEN	VOLUMEN (M T M)	VALOR (Mill Dlls)
E.U.A.	1.48	2.08
ESPAÑA	1.43	1.89
CHILE	1.39	1.95
URUGUAY	0.98	1.23
TR & TO	0.24	0.34
P. BAJOS	0.21	0.36
OTROS	0.96	1.10
<b>TOTAL</b>	<b>6.69</b>	<b>9.05</b>



FUENTE: BANCOMEXT. EXPORTACIONES  
ENE-DIC 1989

La mayor parte de las exportaciones se hacen a Estados Unidos ( más del 22.12 % ); y en igual proporción a otros países de América y del resto del mundo. Como se mencionó anteriormente las exportaciones van en aumento, y esto se puede deber a la buena calidad de la resina así como también al prestigio que va adquiriendo México en el mercado.

Las exportaciones representan el 30% de la producción nacional lo que nos demuestra que México es autosuficiente en este mercado, tanto así que las exportaciones tienen un alto porcentaje.

#### 2.4 Cálculo del Consumo Nacional Aparente ( C.N.A. ).

El cálculo del C.N.A. se hizo mediante una regresión lineal en LOTUS 123. Este programa, incluido en el paquete antes mencionado, predice los valores de una variable dependiente basados en los valores de una o más variables independientes.

Los datos utilizados para el cálculo del C.N.A. son los siguientes:

CONSUMO NACIONAL APARENTE (C.N.A.) DE POLIETILEN TEREFALATO  
(Miles de Toneladas)

ANO	PRODUCCION	IMPORTACIONES	EXPORTACIONES	C.N.A.
1986	8	0.178	2.56	5.618
1987	16	0.002	3.2	12.802
1988	22	0.242	8.8	13.442
1989	30	0.125	6.89	21.435

También se utilizó como variable independiente el Producto Interno Bruto ( P.I.B. ) de manufactura de alimentos así que al aumentar o disminuir la producción de los alimentos variará de igual forma la producción de la resina PET.

**PRODUCTO INTERNO BRUTO**

<b>AÑO</b>	<b>P. I. B. MANUFACTURA ALIMENTOS</b>
1986	273.8
1987	276.8
1988	279.9
1989	275.7
1990	284.0
1991	277.3
1992	283.8
1993	292.0

Fuente: CIEMEX - WEFA

Donde se observan dos caídas en la Manufactura de Alimentos la primera en 1989 probablemente sea resultado del cambio de gobierno.

Los resultados del calculo del C.N.A. son los siguientes:

CONSUMO NACIONAL APARENTE (C.N.A.)  
POLIETILEN TEREFALATO

(Miles de Toneladas)

ANO	C.N.A.	P. I. E. MANUFACTURA ALIMENTOS
1986	5.828	273.8
1987	12.802	276.8
1988	13.442	279.9
1989	21.436	275.7
1990	19.370	284.0
1991	13.216	277.3
1992	19.515	283.8
1993	29.983	292.0

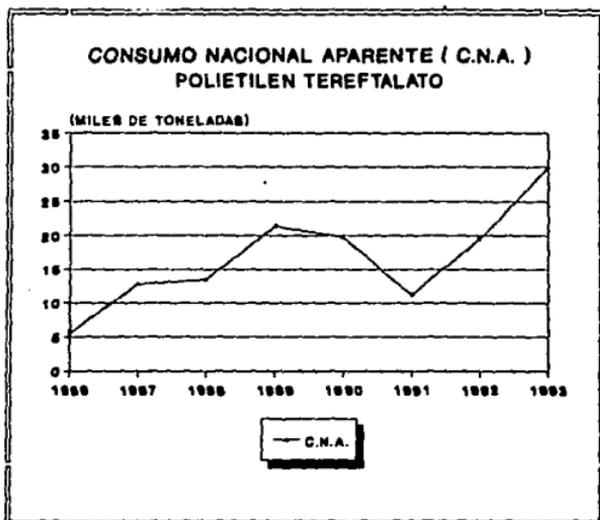
Regresión Lineal

Consumo Nacional Aparente

Poli-etilen Tereftalato

Salida de Regresión:	-342.79760
Constante:	2.72381767
Error estandar:	0.80343833
Grados de Libertad:	1

El error estandar significa que tanto se alejaron los resultados de una recta. El error estandar obtenido está muy cercano a 1, por lo tanto, los resultados son muy confiables. Y la gráfica obtenida es la siguiente:



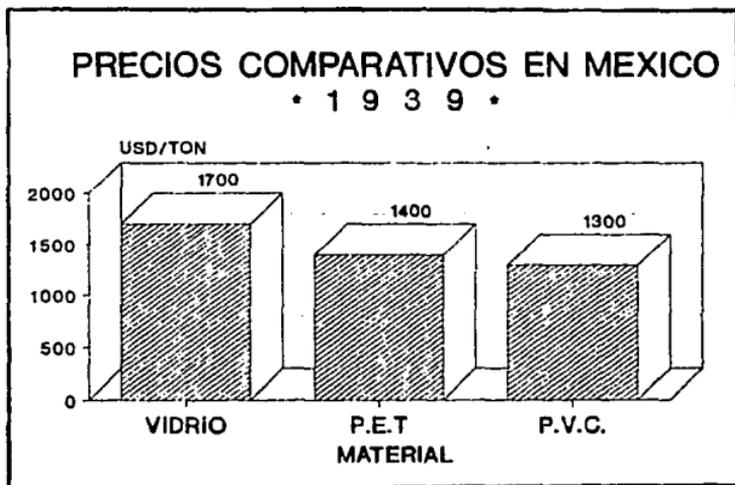
Se puede apreciar que el C.N.A. es dependiente del PIB, ya que las dos caídas observadas en el mismo se reflejan en el C.N.A.. También se puede observar, a pesar de las caídas, un aumento en el Consumo Nacional Aparente. El rango de crecimiento esperado en el período 1990-1993 es de 14.89%.

## 2.5 Precios.

La resina PET es un producto que está sustituyendo a varios materiales en el mercado de empaques y envases; las más importantes en México son:

- El vidrio.
- Y el PVC.

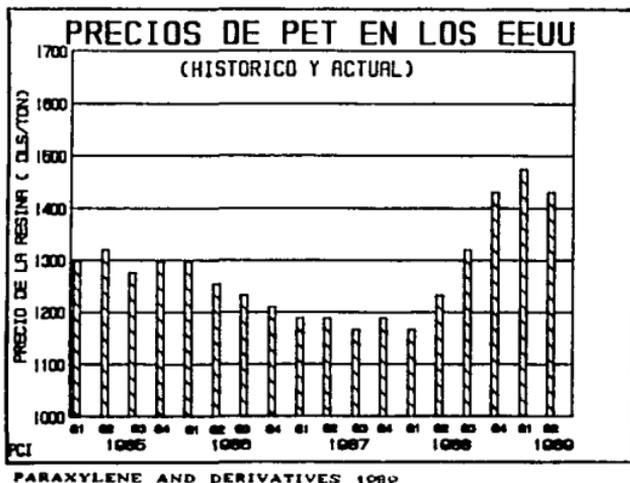
El precio del PET comparado con el vidrio y el PVC es:



FUENTE: CELANESE MEXICANA

### 2.5.1 Precios Internacionales del PET.

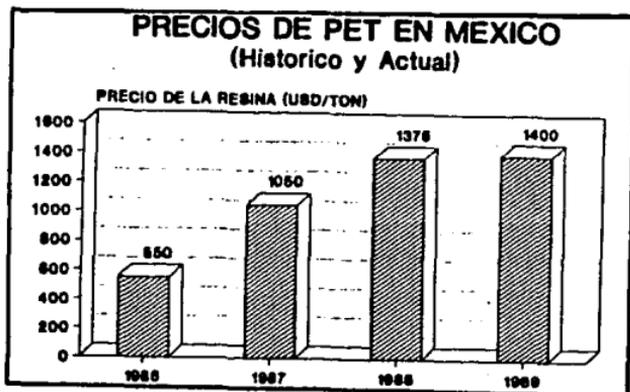
En la siguiente gráfica se muestran los precios en Estados Unidos de la resina. Este precio se toma como base, a nivel mundial, ya que Estados Unidos es el principal productor de la resina, por lo tanto, el que establece su precio.



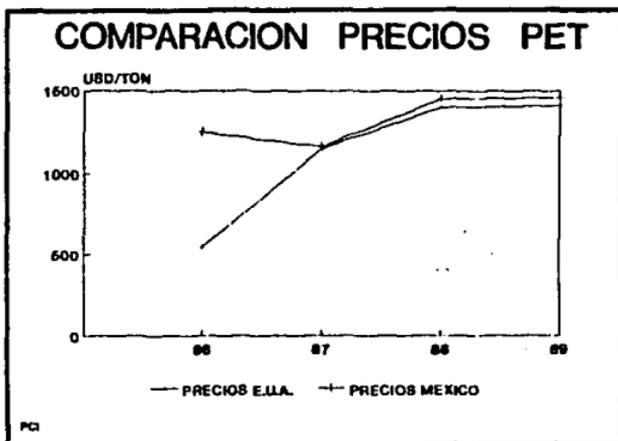
Los precios de la resina PET han mostrado grandes variaciones. En 1985 el precio se mantuvo estable hasta el primer cuarto de 1986, pero a partir del segundo cuarto de 1986 la resina bajó de precio hasta el primer cuarto de 1988, donde se registra el precio más bajo. Después de ésta fecha la resina ha registrado una tendencia a elevar el precio, se espera y continúe ésta tendencia el resto del año.

### 2.5.2 Precio Nacional de la Resina PET.

Los precios que se han registrado en el periodo 1986-1988 de la resina en México son las siguientes:



El precio de la resina también tiende a elevarse. Y al comparar los precios internacionales con los precios nacionales obtendremos:



Debido a que el precio del producto nacional y el internacional son muy similares, el sector demandante del producto en México tendría que pagar el 33% de impuesto por su importación, por lo que prefieren consumir el producto nacional.

### 2.5.3 Factores Comparativos del PET en el mercado.

P E T	P V C	VIDRIO
- EXCELENTE TRANSPARENCIA	- MENOR TRANSPARENCIA	- EXCELENTE TRANSPARENCIA
- ALTA RESISTENCIA A LA RUPTURA	- POCA RESISTENCIA A LA RUPTURA	- NO HAY RESISTENCIA A LA RUPTURA
- ALTO RANGO DE BARRERA	- BAJO RANGO DE BARRERA	- ALTO RANGO DE BARRERA
- FACILIDAD DE MANEJO Y TRANSPORTE	- MENOR FACILIDAD DE MANEJO Y TRANSPORTE	- DIFICIL MANEJO Y TRANSPORTE
- AHORRO EN TRANSPORTE	- TRANSPORTE NO MUY CARO	- TRANSPORTE MUY CARO
- RECICLABLE	- RECICLABLE	- RECICLABLE

Al comparar los materiales anteriores, la principal ventaja de la resina PET para envases es su ligereza, la seguridad en su uso y su transparencia, ésta última comparable con la del vidrio, características que los otros dos materiales no tienen; es por estas razones que el PET tiende a sustituir al vidrio y al PVC cada vez más.

## CAPITULO III

### TECNOLOGIAS MAS IMPORTANTES

#### 3.1 Proceso en General.

Como se mencionó anteriormente el PET se puede producir a partir de dos materias primas diferentes el PTA ó el DMT. Cuando en el proceso de fabricación del PET se emplean como materias primas básicas el PTA y el Glicol el concepto es esencialmente el mismo. Los reactivos son puestos en contacto dentro del esterificador en fase sólida-líquido.

El esterificador está equipado con un silo de calentamiento a base de vapores de Difil, ya que la reacción se verifica entre 240 - 250°C. Estas temperaturas están muy por arriba del punto de ebullición del Glicol por lo que el reactor trabaja presurizado a 40 Psig. El agua que se obtiene como subproducto de la reacción, al igual que el metanol en el proceso de DMT, debe ser removida del sistema en cuanto se forme para desplazar el equilibrio hacia la derecha y favorecer la formación del BHET. La velocidad de formación del agua y la cantidad obtenida dan un claro panorama del curso de la reacción de esterificación.

En el proceso continuo, especialmente cuando se opera a productividades arriba de 450 Kgs/hr, se emplean dos reactores: el Esterificador Primario que opera a 40 - 45 Psig y el Esterificador Secundario que opera a presión atmosférica.

En el Esterificador Primario se distinguen cuatro etapas o zonas, la última de las cuales no tiene agitación para evitar la turbulencia que podría ocasionar problemas de transferencia al Esterificador Secundario.

El "monómero" que sale del Esterificador Primario con un porcentaje de conversión del orden del 90%, es transferido al Esterificador Secundario por diferencia de presiones donde alcanzará un grado de esterificación del 98%.

Las nuevas condiciones encontradas en el Esterificador Secundario favorecen la conversión del monómero, ya que este cambio de presión, a las temperaturas de operación, contribuyen fuertemente a la eliminación del agua y Glicol en exceso del sistema. De hecho, en el Esterificador, se tiene una incipiente polimerización, formándose cadenas que en promedio presentan un grado de polimerización entre 3 y 4.

Una vez que se cumpla el tiempo de residencia en Esterificador Secundario el monómero se encuentra listo para superar las etapas de polimerización.

La reacción de Esterificación a partir del Acido Tereftálico y Glicol es una reacción de esterificación directa del PTA en el cual sus grupos terminales carboxílicos reaccionan con los grupos

hidroxílicos del Etilen Glicol formando el enlace estérico debido al cual el polímero de poliéster deriva su nombre.

Esta reacción es reversible y como habíamos mencionado anteriormente es muy importante eliminar el agua tan pronto como se forme para desplazar el equilibrio hacia la derecha y propiciar la formación del monómero ( BHET ).

La reacción de esterificación directa es bastante complicada desde el punto de vista cinético, ya que no únicamente reaccionan los compuestos iniciales, el PTA y el Glicol, para dar un determinado producto final, si no que los compuestos intermedios que se van formando reaccionan con las diferentes especies que constituyen la mezcla reactante generándose una serie de reacciones.

Otro aspecto que complica el tratamiento cinético de la reacción de Esterificación es la constitución inicial del medio reactivo, el cual puede ser considerado como una fase líquida en presencia de un exceso sólido de PTA. Esta situación sugiere la presencia de dos estados presentes durante la reacción de esterificación: un estado heterogéneo y otro homogéneo del medio reaccionante.

El estado homogéneo se alcanza cuando todo el PTA se encuentra disuelto, sin embargo la reacción empieza antes de que llegue a la disolución total del ácido pero procede lentamente, acelerandose cuando la disolución es completa. En base a lo anterior podemos decir que la solvólisis del Acido Tereftálico en el medio reacción de esterificación, por lo tanto debe ser considerada dentro del tratamiento cinético.

#### POLIMERIZACION

La policondensación del monómero es llevada a cabo en 2 etapas ( baja y alta polimerización ), pero antes de iniciarse estas son inyectadas al proceso los aditivos que le dan al polímero propiedades particulares. Los aditivos están preparados en solución de MEG ( Mono Etilen Glicol ).

Esta parte de la reacción es la unión de unidades de monómero mediante la extracción de Etilen Glicol que es el inhibidor en la formación del polímero. Esta operación se lleva a cabo bajo condiciones de temperatura y presión negativa, entre más enérgicas sean estas condiciones, obtendremos un polímero de mayor peso molecular y por tanto de mayor viscosidad.

Cuando el polímero llega a una determinada longitud de cadena (viscosidad objetivo), es extraído por medios mecánicos del polimerizador y mediante presión y gasto constante conocido es

enviado a una boquilla con orificios de los cuales sale en forma de spaguettis, enfriados por agua, son secados y cortados en forma de pequeños cilindros de aquí son cribados y reorientados sus cristales mediante una operación de secado ( cristalización ); son enviados a los silos por medio de soplado.

Existen varias tecnologías para la producción de PET a partir de PTA, pero las principales son : La Tecnología Eastman Kodak, la Tecnología Goodyear y la Tecnología I.C.I.; para la realización de ésta tesis se analizarán las mismas a continuación.

### 3.2 Tecnología Goodyear.

Esta tecnología describe un proceso de esterificación directa para usarse en la producción de PET a partir de EG y PTA, poniendo especial atención a la recuperación y reuso del EG vaporizado y obtenido en la reacción de esterificación.

El proceso de esterificación directa para usarse en la producción de PET involucra la esterificación del PTA con EG, seguido por la polimerización y condensación del ester. El agua formada en la reacción es vaporizada y eliminada del sistema. En un proceso continuo el PTA es mezclado con un exceso de EG y después ésta mezcla es calentada a la temperatura requerida de

reacción para formar un producto de reacción de bajo peso molecular.

El reactor cuenta con calentamiento externo, donde el producto de reacción circula desde el reactor a través del intercambiador y regresa al reactor, mezclándose con el producto previo circulado al intercambiador. Toda o la mayoría de la reacción de esterificación tiene lugar durante el paso del glicol y el PTA a través del intercambiador, y el tanque del reactor sirve principalmente para la separación del vapor del producto de reacción. El poliéster de bajo peso molecular producido es alimentado del reactor para la subsecuente polimerización, y así, obtener el polímero de alto peso molecular adecuado para el uso final.

El exceso de EG alimentado es vaporizado y eliminado del reactor con vapores de agua y pequeñas cantidades de impurezas orgánicas formadas en la reacción ( ejemplo: acetaldehído, 2 metil-1,3-dioxolano y 1,4-dioxano ). Estos vapores son condensados y procesados para recuperar el EG y reusar éste.

Los vapores del reactor también pueden contener producto de reacción vaporizado, El proceso describe que se usa una columna de destilación. Es importante eliminar los esteres de los vapores

del reactor, ya que a la temperatura usada para recuperar el EG de las impurezas orgánicas más volátiles y el agua formada en la reacción los esteres pueden formar depositos, los cuales causan impurezas en la operación de recuperación.

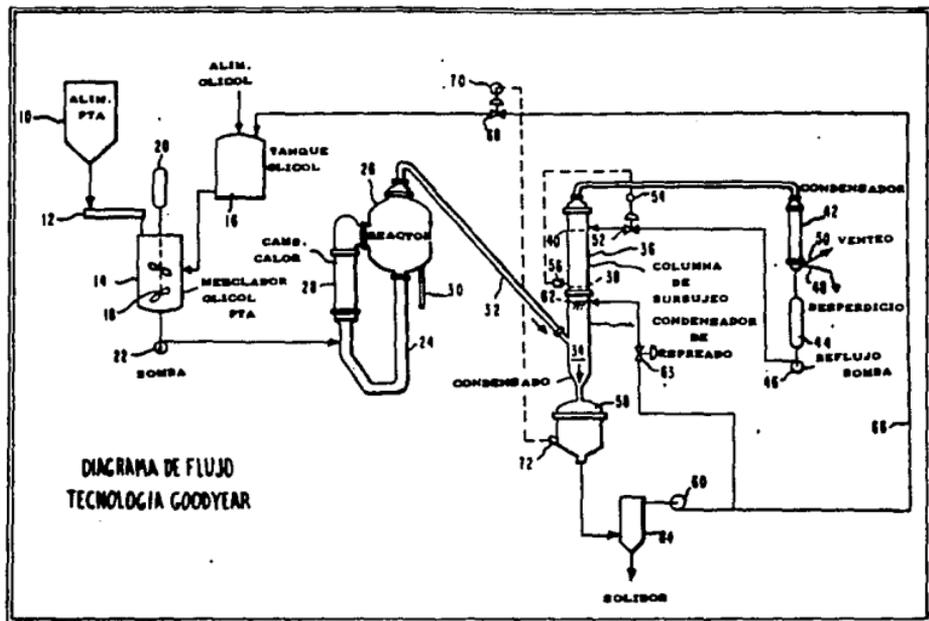
Substancialmente todo el EG en los vapores de reacción es recuperado en una simple combinación de columna de rectificación-condensador y recirculado a la alimentación sin purificación adicional. La rectificación es conducida de tal manera que el calor contenido en los vapores da todo el calor requerido para alcanzar la destilación adecuada del agua e impurezas orgánicas del EG recuperado.

El EG y el PTA se alimentan en una proporción molar de 1.5 a 4 (preferentemente 1.8 a 3.0) de Glicol a 1.0 de PTA y es calentado a una temperatura entre 280-315°C en el producto de reacción y el PTA a esterificar, formando un ester con un grado de polimerización de 2 a 10, y los vapores de reacción calientes con contenido de EG y agua, mas pequeñas cantidades de esteres e impurezas inorgánicas son separadas del producto de reacción. Los vapores de reacción son alimentados a una zona de esreado en el fondo de la columna de rectificación, los vapores condensados en la parte superior de la columna ( como un destilado acuoso )

refluja cerca de 40 a 70% en peso del destilado de la columna, para dar un destilado que contenga menos de 0.5% ( preferentemente menos de 0.05%) de EG. Y el glicol concentrado en el fondo de la columna contiene menos de 10% de agua, espreando los vapores de reacción con condensado a 140-180°C (preferentemente entre 155 y 175°C ) en la zona de espreado, para mantener condiciones de temperatura estable y remover el ester y una fracción grande del glicol de los vapores y recircular el condensado a la alimentación de la materia prima.

La columna de rectificación tiene de 5 a 20 platos ( preferentemente cerca de 12 platos ). El reflujo se ajusta para mantener una temperatura estable en el plato del fondo con un rango de 110 - 140°C. Los vapores de reacción son espreados con 1 a 25 ( preferentemente 1 a 8 ) kilogramos de condensado por kilogramo de mezcla alimentada a la reacción.

La composición de los vapores de reacción depende de la proporción molar del EG en la mezcla de alimentación, la temperatura y presión de la reacción de esterificación. Preferentemente la reacción se conduce cerca de la presión atmosférica. Los vapores de reacción contienen típicamente 47 a 84 partes por peso de EG, 53 a 16 partes de agua, arriba del 10% de



ester y arriba del 2% de impurezas orgánicas volátiles. La mayor parte del agua y las impurezas orgánicas volátiles son eliminadas en el destilado acuoso, y substancialmente todo el EG y el ester son recuperados en el condensado de glicol.

#### Descripción del Diagrama.

Como lo muestra el diagrama el PTA es alimentado del depósito 10 por un tornillo de avance 12 al tanque de mezclado 14. El EG es alimentado al tanque de mezclado del tanque de glicol 16. Los reactantes son mezclados para formar una pasta en el mezclador 18 con un motor 20. La bomba 22 alimenta la mezcla al tubo de recirculación 24 enviandola al reactor de esterificación directa 26. La pasta alimentada se mezcla con el producto de reacción y se calienta a la temperatura de reacción durante su paso a través del intercambiador de calor 28, y pasa al reactor. El producto líquido de reacción es retirado del reactor a través de una línea de producto 30. Los vapores que contienen EG, agua, más pequeñas cantidades del producto e impurezas orgánicas formadas en la reacción, son separadas en el reactor y pasa a través de la línea de vapor 32 a la zona de espreo 34 en el fondo de la columna de rectificación 36.

La columna de rectificación es preferentemente una columna con casquete de burbujeo teniendo de 5 a 20 ( preferentemente cerca de 12 ) platos. El vapor alimentado a la columna es ascendido a través del plato del fondo 38 de la zona de esparido 34.

Los vapores del plato superior 40 son enfriados por el condensador 42 para formar un destilado el cual se colecta en un tanque 44. Parte de éste destilado se recircula a la punta de los platos como reflujo por medio de una bomba 46. El resto del destilado es eliminado a través de una línea 48. Cualquier vapor residual es purgado a través de una línea de venteo 50 desde el condensador. Un reflujo cerca de 40 a 70% del destilado total es usado para dar al mismo un contenido de 0.5% ( preferentemente menos del 0.05% ) de EG y el condensado de glicol en el fondo de la columna con un contenido de agua menor de 10%. El porcentaje usado como reflujo dependerá de la composición del vapor alimentada a la columna. Los ajustes son hechos por la válvula 52; la compensación automática por cambios en la composición del vapor es provisto por un controlador de reflujo 54 manejado por un transductor de temperatura 56 en el plato del fondo de la columna.

El condensado del plato del fondo 38 pasa hacia abajo a través de la zona de esparido 34 y colectado en el depósito 58 junto con

el material condensado del espreado. La mezcla condensada es recirculada del depósito por medio de una bomba 60 a la cabeza del espreado 62 donde es espreado a una temperatura entre 140 - 180°C y parcialmente enfriado el vapor de alimentación, condensandose la mayor parte del glicol y elimina el ester el cual podría de otro modo causar que la columna se ensucie. La cantidad de condensado espreado es ajustada por una válvula 63 para mantener condiciones de temperatura estable en la columna.

El glicol recuperado en el depósito contiene menos del 10% de agua y pasa a un tanque de tratamiento 64 para remover los materiales sólidos. El glicol recuperado es entonces regresado al tanque de glicol 16 por la línea 66, para reusarse en la preparación de la mezcla de alimentación al reactor. La cantidad de glicol de recuperación recirculado se regula por medio de la válvula 68 para mantener un nivel constante en el depósito. La automatización se puede obtener por medio de un controlador de flujo convencional 70 actuado por un switch de nivel 72. El conjunto de Glicol es agregado al tanque del Glicol 16 para reemplazar el Glicol removido del sistema como ester.

Los vapores dejan el plato de la parte superior de la columna y lo hacen a una temperatura entre 100 - 102°C. Estos son licuados

y enfriados en el condensador 42. El reflujo en este plato es mantenido a 35 - 98°C ajustando el flujo de agua de enfriamiento del condensador. La relación de reflujo líquido-vapor dependerá del radio molar de la mezcla de alimentación de EG ( 2G ) a PTA alimentado al reactor. La relación de reflujo elegidos para varias relaciones molares de la mezcla de alimentación son aproximadamente los siguientes:

2G / PTA	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0
Relación de Reflujo	0.48	0.53	0.58	0.61	0.63	0.64	0.65

La temperatura del líquido en el plato del fondo de la columna depende de la relación de reflujo usado. Esta temperatura normalmente se encuentra en el rango de 105 a 140°C. El condensado en el depósito 58 esta a alta temperatura, el condensado es usado para enfriar el vapor de alimentación del reactor. Temperaturas menores de 155°C en el depósito pueden causar una cantidad indeseable de sólidos formados en el mismo. Los compuestos indeseables de glicol eter se forman y aumentan a altas temperaturas. Las temperaturas maximas elegidas para varias

relaciones molares de la mezcla de alimentación en el depósito son las siguientes:

2G / PTA	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0
HWT (°C)	160	164	167	169	171	173	175

El calor suficiente para operar bajo las condiciones arriba mencionadas es removido del sistema por el condensador 42 sin un enfriamiento adicional del vapor de alimentación en la zona de esparcido y puede ser terminado cuando el condensado es usado a un rango de 1 a 25 kilogramos de esparcido por kilogramo de mezcla alimentada al reactor.

Cabe mencionar que KIMEX se basó en esta tecnología para producir PET aunque le ha hecho modificaciones para adaptarla a sus necesidades.

### 3.2 Tecnología Eastman.

Esta tecnología contiene un método de preparación de polímeros lineales de alto peso molecular por condensación de precondensados. Donde el material reactante es llevado a la forma de capas coherentes bajo condiciones de reacción en repetidas ocasiones.

Se sabe que el proceso continuo para exponer una capa delgada del polimero en reaccion a las condiciones de reaccion, el radio de la superficie de las capas al volumen del reactante - un factor critico para la eficiencia de la reaccion - es limitado por el area de la superficie del reactor usado para obtener las capas; como estas superficies del reactor son a menudo paredes del metal caliente, las capas en el proceso conocido tienden a ser mecanicamente removidas de la superficie del reactor a intervalos mas o menos regulares, entonces el producto no se vera descompuesto por el calor.

La policondensacion discontinua normalmente se lleva a cabo en marmitas hermeticas agitadas en donde la reaccion ocurre en una capa delgada del producto. El proceso requiere un tiempo de reaccion muy largo, en adiccion a otras desventajas ya que es muy dificil remover el producto de fisión.

Este proceso trata de eliminar las desventajas de la policondensacion discontinua y particularmente proveer un proceso de policondensacion con una superficie - volumen del radio mayor en donde el sobrecalentamiento unido al calor excesivo ofrecido es completamente eliminado del sistema hasta una temperatura adecuada para la produccion continua y discontinua de policondensados

lineales. Además proporciona una policondensación líquida para la fabricación de polímeros lineales de alto peso molecular, particularmente un proceso para una condensación adicional de precondensados durante la fabricación del poliéster, donde una capa delgada de material reaccionante se expone a las condiciones para la reacción. El proceso comprende el paso del material de reacción varias veces a través de la cámara de reacción en forma de películas en cada libre o placas de película. Estas películas son formadas por medio de la elevación del líquido reaccionante desde el fondo de la cámara de reacción a un punto cerca de la parte superior de la misma y después permite que el material elevado caiga libremente. Esto produce una superficie de reacción muy grande comparada con el volumen del material, hasta el vapor tiene dos veces el largo de la superficie que permite liberar sustancias para ser completamente evaporados y entonces acortar considerablemente el tiempo de residencia en la cámara de reacción.

En un proceso continuo, este método tiene la ventaja de acortar el tiempo durante el cual el material debe permanecer bajo las condiciones de reacción; el aparato de policondensación puede también ser reducido considerablemente de tamaño. En un proceso

discontinuo el número de baterías que se pasan durante la policondensación puede ser considerablemente aumentado debido al incremento en la velocidad de reacción.

Se muestra una reacción más completa debido a que la viscosidad intrínseca del producto es mayor. Como las películas en caída libre no entran en contacto con las paredes metálicas calientes así como tampoco en los procesos continuos o discontinuos, no hay peligro de sobrecalentamiento y no necesita remover la capa mecánicamente.

El proceso trabaja preferentemente en un reactor de policondensación constituido por una cámara que se puede calentar; en donde las paredes de división están arregladas dentro de la cámara para formar múltiples comunicaciones entre los compartimientos de reacción extendiéndose axialmente en la cámara: el precondensado alimentado a una terminal de la cámara, el producto de salida por la otra terminal, un espacio para el vapor arriba de las paredes de división y común a los compartimientos de reacción, él conduce dicho espacio hacia el origen del vacío y los elementos del agitador en los compartimientos; los elementos del agitador están perpendiculares a los discos anulares o anillos de seguridad por rayos a un sistema común de agitación con el eje compuesto de uno o varios ejes.

De acuerdo con este proceso el agitador de discos anulares levanta continuamente el producto reaccionante desde el fondo de los compartimientos de reacción. Los discos o anillos rotatorios en el proceso hacen que el material corra hacia abajo en el vapor, donde es constantemente renovado desde la substancia en el fondo de los compartimientos. Como resultado, las partículas con diferentes grados de policondensación son mezcladas constantemente en cada compartimiento; este mezclado ocurre principalmente en el fondo, si el material tiene baja viscosidad dinámica, pero ocurre incrementándose en las películas a medida que la viscosidad dinámica aumenta.

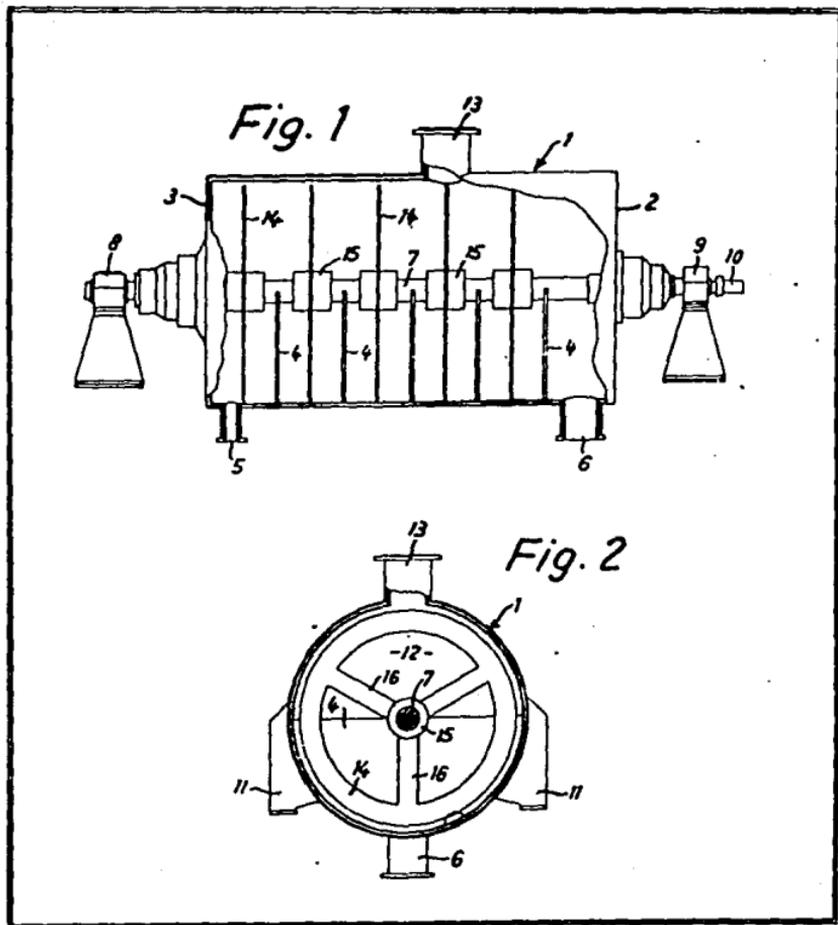
Se debe hacer notar que el material reaccionante es levantado en un plano substancialmente perpendicular a la dirección del viaje del material a través de la cámara de reacción.

La velocidad de rotación de los discos se ajusta para formar una película, de tal forma que la fuerza de gravedad que actúa sobre las partículas es más grande que la suma de la fuerza de fricción y la centrífuga. Es aconsejable disminuir la velocidad de

rotacion de los discos durante la reaccion, conforme el material aumenta su viscosidad.

Las características principales del reactor de policondensacion de acuerdo con este proceso se describirá, primero, con referencia a la figura 1 y 2. El recipiente horizontal 1 preferentemente debe ser un cilindro con doble pared y con tapas de doble pared también 2 y 3. El espacio entre las dos paredes del contenedor es parte de una camisa de calentamiento en donde se utiliza un medio apropiado de intercambio de calor liquido o gaseoso como por ejemplo difenil. El calentamiento puede ser provisto parcial o completamente por bandas de resistencias eléctricas que pasan alrededor del exterior del recipiente 1 donde no hay necesidad de tener dobles paredes si el calentamiento es provisto totalmente por resistencias. Este calentamiento puede ser igualmente provisto, todo o en partes por radiadores de calor estacionario. También puede arreglarse de tal manera que los compartimientos son mantenidos a diferentes temperaturas. Para facilitar el ensamble y mantenimiento del recipiente pueden hacerse diferentes secciones, preferentemente ajustadas por bridas.

FIG. 1 Y 2 REACTOR DE POLICONDENSACION CON 1 DISCO ANULAR EN CADA COMPARTIMIENTO.



La parte más baja del recipiente 1 tiene paredes de división estacionarias 4 donde alcanza verticalmente arriba de la mitad de la cámara. La entrada al precondensador 5 termina en el primer compartimiento de reacción, definido por el final de la pared 3 y la primera división de la pared, y el producto de salida 6 se conecta al último compartimiento, definido por la última pared de división y la pared final 2. El sistema del eje del agitador 7 es coaxial con el recipiente y pasa a través de la pared final 2 y 3 por medio de vacío hermético. El sistema del eje 7 es sostenido por soportes estacionarios 8 y 9 por fuera del recipiente y es conectado a una terminal 10 de un impulsor rotativo adecuado como por ejemplo un motor eléctrico con mecanismo de variación de velocidad. El recipiente 1 es fijado y sostenido por patas 11 (figura 2 A partir de esta figura ver el apéndice). Arriba de las paredes de división 4 hay un espacio para vapor 12 común y este comunica a todos los compartimientos de reacción y conectado, por medio de una manga, a un conducto principal 13 y a una fuente de vacío. El elemento de descarga, un tornillo sin fin preferentemente, se fija por bridas a la salida del producto 6.

Los discos anulares 14 son unidos al sistema del eje del agitador 7, por medio de cubos 15 y rayos 16 sólidamente con el

eje. En la figura 1 y 2 hay un disco anular 14 en cada compartimiento de reacción excepto en el último. Para operaciones continuas puede ser desventajoso no tener un disco anular en el compartimiento de salida, porque la substancia reaccionante después ocupa un nivel fijo en éste compartimiento y puede ser usado para ajustar el tiempo de residencia en el reactor de policondensación. Con el proceso batch, de otro modo, puede ser desventajoso tener un disco anular en el compartimiento de salida, para obtener una película en este compartimiento también.

Particularmente, si el precondensado tiene una viscosidad inicial baja, es desventajoso proveer más discos anulares 14 en los compartimientos de baja viscosidad, entonces para aumentar la cantidad de películas en la cámara de reacción y los efectos de mezclado en el fondo. En la figura 3 y 4, los tres primeros compartimientos de reacción tienen 2 discos anulares cada uno 14, y los dos primeros compartimientos en la figura 5 y 6 tienen 3 discos 14, con dos discos en los siguientes dos compartimientos. Los ejemplos en la figura 3 y 5 tienen un disco en cada compartimiento de alta viscosidad, donde se localizan cerca del

conducto de salida 6. Las figuras 4 y 6 muestran paredes de división 4c y 4f, respectivamente, los cuales son diferentes del otro y de aquellos mostrados en la figura 2; ambas paredes 4c y 4f terminan verticalmente abajo de la mitad del recipiente. En las figuras 3 y 4 cada disco anular es unido a un cubo 15', pero en la figura 5 y 6 cada cubo 15" sujeta dos o tres discos 14. No es necesario unir cada disco a una refacción 15" por rayos; por ejemplo, uno de los discos puede tener rayos y el otro disco puede ser unido al primero por vigas.

En los ejemplos de la figura 1 a 6, los discos rotan con la misma velocidad periférica, formandose substancialmente películas coherentes en cada disco, aún cuando la viscosidad es diferente en los distintos compartimientos. El incremento de la viscosidad de uno a otro compartimiento puede ser compensada por arreglo de los discos para tener una menor velocidad periférica conforme aumenta la viscosidad. Esto se puede llevar a cabo también por variación de la velocidad rotacional de algunos discos dentro del reactor, variando el diámetro de los discos o por una combinación de los dos métodos.

De acuerdo con las figuras 13 y 14, la velocidad periférica se gradúa por la variación del diámetro de los discos; la camisa de doble pared del recipiente 1' tiene una configuración fusto-cónica correspondiente al decremento del diámetro de los discos, y el generador del disco de menor diámetro está horizontalmente para garantizar un nivel uniforme del fluido del material dando como resultado que el sistema del eje del agitador 7" está en ángulo con respecto al eje del recipiente. Los discos son unidos al eje del agitador por juntas esféricas sólidamente rotatorias 28 y son sostenidas perpendicularmente por elementos de guía estacionarios 29 donde circunda ventajosamente los discos anulares como una horquilla. La ventaja de este arreglo es que el sistema del eje del agitador 7''' necesita solamente un mecanismo para rotar todos los discos anulares para producir diferentes velocidades periféricas.

La misma ventaja la posee el ejemplo de las figuras 15 y 16, en donde la pared interna de la camisa de doble pared del recipiente 1" está hecha de secciones cilíndricas escalonadas 30 a 35, inclusive, a la correspondiente al decremento del diámetro de los discos. Las paredes de división, donde también están escalonadas en diámetro, están dispuestas a las transiciones entre los escalones. En el dibujo los compartimientos de reacción corresponden a las secciones cilíndricas 34 y 35 tienen diferentes

De acuerdo con las figuras 13 y 14, la velocidad periferica se gradua por la variacion del diametro de los discos; la camisa de doble pared del recipiente 1' tiene una configuracion fusto-conica correspondiente al decremento del diametro de los discos, y el generador del disco de menor diametro esta horizontalmente para garantizar un nivel uniforme del fluido del material dando como resultado que el sistema del eje del agitador 7" esta en angulo con respecto al eje del recipiente. Los discos son unidos al eje del agitador por juntas esfericas solidamente rotatorias 28 y son sostenidas perpendicularmente por elementos de guia estacionarios 29 donde circunda ventajosamente los discos anulares como una horquilla. La ventaja de este arreglo es que el sistema del eje del agitador 7''' necesita solamente un mecanismo para rotar todos los discos anulares para producir diferentes velocidades perifericas.

La misma ventaja la posee el ejemplo de las figuras 15 y 16, en donde la pared interna de la camisa de doble pared del recipiente 1" esta hecha de secciones cilindricas escalonadas 30 a 35, inclusive, a la correspondiente al decremento del diametro de los discos. Las paredes de division, donde tambien estan escalonadas en diametro, estan dispuestas a las transiciones entre los escalones. En el dibujo los compartimientos de reaccion corresponden a las secciones cilindricas 34 y 35 tienen diferentes

diametros, pero esto no es necesario, y la zona de salida puede tener el mismo diametro que la seccion cilindrica 34. En la figura 16, se muestra la configuracion de las paredes de division 4c, es una seccion a lo largo de XVI - XVI en la figura 15.

Como muestran las figuras 17 a 20, las paredes de division 4a, 4b, 4c, y 4d pueden ser segmentadas por un circulo con bordes superiores. En las figuras 21 y 22 las paredes de division 4e y 4f son sectores de un circulo. Las paredes 4g y 4h, de otro modo, son completamente circulares, como se puede apreciar en las figuras 23 y 24. Las paredes 4a, 4d, 4e y 4f terminan verticalmente a la mitad del recipiente; la pared 4b se extiende arriba de la mitad y la pared 4c termina abajo de la mitad. En los dos primeros casos, las paredes estan fabricadas con aberturas 36 a traves de las cuales el eje del agitador pasa. Las paredes 4g y 4h estan formadas con aberturas similares 36, y la parte superior de estas paredes tambien estan fabricadas con aberturas 37 para permitir el paso del vapor. En las paredes 4a a 4h todas tienen una abertura 38 para el producto; desde el fondo el producto es desplazado en la direccion mostrada por la flecha cuando los discos rotan, la abertura 38 esta un poco fuera del centro. Otro tipo de abertura 39 puede hacerse a la mitad de cada division, y asi el aparato puede correr vacio. Las aberturas 38 y 39 pueden ser

alternativamente reemplazadas por una simple abertura con segmento perfilado, como se indica por las líneas punteadas.

Como muestra la figura 29 el producto en el reactor puede ser enviado a lo largo de tres líneas principales, si las paredes tienen un perfil apropiado. La flecha 40 indica la línea a través de las aberturas 38, la flecha 41 muestra la línea sobre las paredes de división a lo largo del lado donde el producto es levantado por los discos, y la flecha 42 muestra la línea a lo largo del eje del agitador. Si las paredes son perfiladas adecuadamente, el flujo a lo largo del eje del agitador y sobre las paredes de división puede ser reducido durante la operación continua de manera que el material fluye desde un compartimiento de reacción a otro a lo largo de una línea con una sección definida. Si el producto y el tipo de reacción son conocidas, el tamaño de las aberturas 38 y posiblemente 39 son los principales factores que determinan las pérdidas de presión requeridas para el flujo libre y consecuentemente determinar la extensión a la cual debe ser llenados los compartimientos y el tiempo de residencia. Las aberturas 39 pueden ser ventajosamente hechas más largas de una pared de división a otra en la dirección del incremento de la viscosidad.

Como queda establecido el tiempo de residencia puede ser regulado sobre un amplio rango por medio del nivel del material en el último compartimiento de reacción, el cual no contiene un agitador; es una ventaja para el producto fluir en su mayor parte a través de las aberturas 38 y posiblemente 39. Si se requiere que el tiempo de residencia varíe sobre el rango más pequeño, esto se puede hacer alterando la velocidad periférica de los discos. Si la viscosidad dinámica varía aproximadamente entre 0.5 y 50,000 poises, la extensión a la cual deben ser llenados los compartimientos no puede ser variado por mucho alterando la velocidad de rotación, se deben tomar precauciones para formar las películas.

Las paredes de división 4c en las figuras 15 y 16,

El ancho anular  $s$  de los discos debe ser 0.01 a 0.2 veces el diámetro interno  $d$  del recipiente;

La distancia  $c$  entre la pared interna del recipiente y el disco debe ser cerca de 0.01 o más veces el diámetro interno  $d$  del recipiente, y

La distancia  $b$  (ver figura 3) entre las paredes de división deben tener cerca de 0.1 y 0.4 veces el diámetro interno  $d$  del recipiente.

ESTA TESIS NO DEBE  
- 79 - SALIR DE LA BIBLIOTECA

La distancia  $l$  (ver figura 3) entre los discos los cuales son adecuados para operaciones continuas, no deben ser formados con aberturas 38 o 39, de tal manera que el material reactante pueda ser transportado hacia arriba a lo largo de los pasos del recipiente en la dirección de las flechas 41 y 42 (figura 29).

Las figuras 25 a 28 muestran que los discos 14 están fijos por uno o más rayos 16 a cubos 15, 15', 15". Es preferible que no más de cuatro rayos estén fijos a cada disco, de otro modo el área expuesta a la película se verá reducida.

Para obtener un mejor flujo del material y reacción es importante tener en cuenta las siguientes condiciones: Los compartimientos o entre los discos y las paredes de división pueden ser calculados a partir de las siguiente ecuación:

$$25 \text{ (mm)} \leq l \text{ (mm)} \leq b / 2 \text{ (mm)}$$

A altas viscosidades, esto puede ser ventajoso para el sistema del eje del agitador 7 para ser excentrico con respecto al eje del recipiente de tal manera que los discos 14 están más cerca de la pared en la parte baja del recipiente. Este arreglo se muestra en las figuras 9 y 10. En este caso, se toma la precaución de asegurar que el espacio para el vapor 12' esté sobre los discos,

para prevenir la formación de películas completamente coherentes donde puede romperse el espacio para el vapor en los límites del recipiente. El mismo efecto se puede obtener por un espacio para el vapor en forma acanalada extendiéndose hacia el exterior sobre los discos y extendiéndose a todo lo largo del recipiente ( esto no se muestra en los dibujos). Alternativamente, el espacio para el vapor puede estar fuera del recipiente y conectado por mangas a cada compartimiento de reacción.

La reacción de policondensación ha producido un resultado inesperado que el tiempo de residencia puede ser controlado dentro de los escasos límites sin el uso de métodos especiales para forzar el flujo. Los reactores tienen un diseño simple y puede ser usado en la manufactura de productos de alta calidad de una manera económica. El proceso y el aparato pueden ser usados para obtener rangos del tiempo de residencia, los cuales son casi siempre idénticos, parecidos a aquellos con agitadores de cascada ideales.

Este método es adecuado para aplicaciones generales a reacciones en fase líquida en donde la viscosidad dinámica varía aproximadamente entre 0.5 y 50,000 poises.

Las tablas de ejemplos que se dan a continuación muestran la manufactura del PET por policondensación. Los ejemplos I, II, y III muestran el proceso continuo y el ejemplo V muestra la

operación batch. El ejemplo IV describe un experimento comparativo hecho en una autoclave con agitador convencional.

Las condiciones en el ejemplo I son tales que el producto puede ser hilado inmediatamente a filamentos de alta calidad que es continuamente expulsado de la salida del reactor. En los ejemplos II y III, el producto tiene que ser sometido a una policondensación posterior.

Una comparación entre los resultados en los ejemplos IV y V muestran que, bajo condiciones similares de reacción, el proceso requiere menor tiempo de residencia y da una considerablemente alta viscosidad.

	EJEMPLOS		
	I	II	III
RENDIMIENTO (g/h).....	900	1,000	6,600
CATALIZADOR.....	TRICETOATO DE AMILAMIO	TRICETOATO DE AMILAMIO	TRICETOATO DE AMILAMIO
CONCENTRACION DE CATALIZADOR (X PESO RESPECTO AL DIAMETRO TEREPHTHALATO)	0.04	0.04	0.04
DIAMETRO DEL REACTOR d <sub>r</sub> (cm).....	700	700	1,300
NUMERO DE COMPLEMENTOS AGITADOR.....	3	3	0
FORMA Y SENSILLO DE LOS AGITADORES EN CADA COMPLEMENTO.....	3-2 DISCOS ANULARES	3-2 DISCOS ANULARES	3-2 DISCOS ANULARES
TIPO DE LA PARED DE SEPARACION.....	2-1 "	2-1 "	2-1 "
TIPO DE LA PARED DE SEPARACION.....	FIG.10	FIG.10	FIG.10
TEMP. DEL PRODUCTO A LA SALIDA (°C)....	300	304	273
PRESION (atm).....	0.0	1.6	2.3
DURADA DEL TIEMPO DE RESIDENCIA (min)....	3.0	2.0	1.6
VELOCIDAD DE ROTACION (min <sup>-1</sup> ).....	3	20	10
VEL. PERIFERICA DEL AGITADOR (SEC.)....	0.10	0.72	0.67
VISCOSIDAD INTRINSECA A LA ENTRADA....	0.26	0.15	0.15
VISCOSIDAD INTRINSECA A LA SALIDA.....	0.0	0.5	0.05
INDICE DE D & d.....	0.21	0.21	0.16
INDICE DE d & d.....	0.114	0.114	0.77
NUMERO DE ROTAS.....	4	4	4

\*MEDIDO CON UN SOLVENTE QUE CONTIENE 2 PARTES DE FENOL A 3 PARTES DE TETRACHLORANO, A 30°C. EN UN DISPOSITIVO DE OTTAWA.

## EJEMPLOS

IV

A

V

IV

V

TIPO DE REACTOR.....	RECIPIENTE VERTICAL C/AGITADOR	RECIPIENTE MORIS.C/AGIT.(FIG.1.2)
DIAMETRO DE REACTOR .....	600	700
TIPO DE AGITADOR .....	AGITADOR ESPIRAL EJE VERTICAL	DISCOS ANULARES COMO EN FIG.1.2
CONTROL DE TEMPERATURA (°C) .....	ALCANZANDO A 275° 3 HR.. DESPUES TEMP. DE A 275°	A 270 POR 1 1/2 HRS. DESPUES A 275
CONTROL DE PRESION (atm) .....	ALCANZANDO A 20 EN 1 HR.. DESPUES 0.2 A 0.5	ALCANZANDO A 20 EN 1 1/2 HRS. DESPUES 0.3 A 0.5
CATALIZADOR .....	TRIACETATO DE ANTIMONIO	TRIACETATO DE ANTIMONIO
CONCENTRACION DE CATALIZADOR (% PES	0.4. 0.04. 0.07	0.4
ALTURA DE LA CAPA DEL REACTANTE(mm)	350. 670. 350	267 (CUANDO EL AGITADOR NO ESTA ENCENDIDO)
VELOC. DE ROTACION DEL AGITADOR(MIN	12. 12. 12	1.6 DISMINUTIDO DESDE 12 A 1 DURANTE LA REACCION
TIEMPO DE REACCION (H) .....	7. 9.5. 7.5	7. 7. 7
VISCOSIDAD INTRINSECA A LA SALIDA <sup>1</sup>	0.60. 0.65. 0.74	0.7. 0.00. MENOR QUE 0.9

<sup>1</sup> MEDIDO CON UN SOLVENTE QUE CONTIENE 2 PARTES DE FENOL A 3 PARTES DE TETRACLOROXITANO,  
 0 20°C, EN UN VISCOSIMETRO DE OSTWALD.

### 3.4 Tecnología de Imperial Chemical Industries ( ICI ).

Esta tecnología se refiere a productos sintéticos que tengan propiedades valiables e inusuales y a filamentos, fibras y por consiguiente a los producidos así.

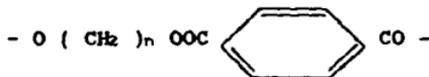
Esteres altamente poliméricos de ácidos ftálicos y glicoles, como por ejemplo, etilen glicol, trimetilen glicol, hexametilen glicol y decametilen glicol, han sido usados por ende en la manufactura de pinturas y barnices. Estos ésteres varían en sus características, dependiendo del glicol empleado en la esterificación, pero sin excepción, dan como resultado substancias amorfas con bajo punto de ablandamiento y puntos no definidos de fusión.

La condensación lineal de poliesteres sintéticos derivados de glicoles y ácidos dibásicos y capaz de ser fundido a fibras fuertes y flexibles como se muestra en los patrones de los rayos X, la orientación a lo largo del eje de la fibra es también conocida. Como sea, aunque hasta ahora se describe poliesteres lineales que son capaces de suministrar fibras fuertes, flexibles y altamente orientadas, se tienen problemas por el defecto del bajo punto de fusión y una considerable solubilidad en una variedad de solventes orgánicos, y no son útiles para el campo textil.

Esta tecnología tiene como objetivo el proveer un ester lineal altamente polimérico y útil con propiedades muy valiosas, incluyendo la capacidad de ser transformado a filamentos útiles, fibras y teniendo puntos altos de fusión y grados bajos de solubilidad en solventes orgánicos. Otro objetivo es el de proveer filamentos sintéticos y fibras.

Los productos sintéticos tienen, como se dijo anteriormente, alto punto de fusión, son difícilmente solubles, usualmente micro-cristalinos, son estirables en frío, lineales, ésteres altamente polimerizados de Acido Tereftálico y glicoles de las series  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n \text{CH}$ , donde  $n$  se encuentra en un rango de 2 a 10. Es conveniente usar glicoles que tengan de 2 a 4 grupos metilen, ya que dan como resultado ésteres altamente polimerizados con puntos de fusión muy altos, y de éstos glicoles, el etilen glicol  $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  es el mejor debido a su costo y su disponibilidad.

Los productos sintéticos son, por lo tanto, Polimetilen Tereftalatos altamente poliméricos; son lineales en estructura con unidades estructurales de la fórmula general:



donde  $n$  es mayor que 1 pero no excede 10.

Los productos altamente poliméricos pueden obtenerse calentando glicoles de las series  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ , donde  $n$  está en el rango de 2 a 10, con Ácidos Tereftálicos los cuales son capaces de reaccionar con dichos glicoles para formar glicol ésteres, el producto de reacción se calienta a temperaturas arriba de su temperatura de fusión hasta que se obtienen ésteres altamente poliméricos con propiedades de estirado en frío.

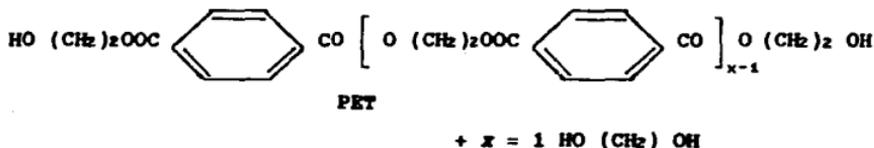
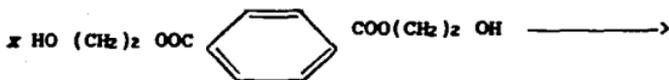
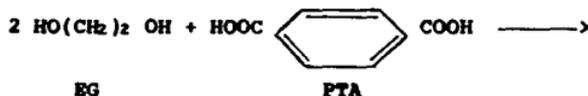
Los Polietilen Tereftalatos pueden obtenerse calentando una mezcla de PTA y un glicol, en donde, al menos cerca de una proporción molecular del glicol se presenta relativamente al PTA. Preferentemente se usan altas proporciones de glicol relativas al PTA, por ejemplo cuatro o cinco proporciones moleculares de glicol por proporción molecular de PTA. Durante el calentamiento la temperatura más conveniente se acerca al punto de ebullición del glicol. Pueden ser agregados catalizadores en la esterificación para aumentar la velocidad en esta parte de la reacción como el cloruro de hidrógeno, el Ácido p-toluen sulfónico o el Ácido Canfor sulfónico, pero la esterificación también procede en ausencia de dicho catalizador. Una vez que ha reaccionado todo el Ácido con el Glicol, la temperatura se incrementa, el exceso de glicol presente es eliminado de la mezcla de reacción por destilación usualmente a presión reducida, y el residuo es

calentado arriba de su punto de fusión. El glicol es liberado durante éste proceso de calentamiento, y el punto de fusión y la viscosidad de la mezcla de reacción gradualmente se incrementa.

El calentamiento se realiza hasta que el producto tiene propiedades de estirado en frío, esto es, hasta que los filamentos formados a partir del fundido posea la propiedad de estirado en frío. Dicho calentamiento se puede realizar a presión atmosférica o subatmosférica y debe realizarse en una atmósfera inerte, esto es, en ausencia de gas con contenido de oxígeno. Por ende, una alimentación de un gas inerte tal y como nitrógeno o hidrógeno, es bombeada a través de la masa derretida, o una pequeña cantidad de gas inerte es introducida ésta masa a través de un capilar. Cualquier gas inerte puede ser empleado.

Las reacciones involucradas son principalmente la esterificación del PTA con el Glicol y la formación del glicol éster del PTA, y en segundo termino la formación a partir de éste éster del polímero Polietilen Tereftalato de alto peso molecular donde el producto obtenido es capaz de convertirse de fundido a filamentos y que pueden ser estirados en frío. Donde se usa un exceso de EG, relativo al PTA, las reacciones involucradas pueden

ser representadas gráficamente como se muestra a continuación:



Aparentemente la primera reacción involucra la interacción de al menos dos proporciones moleculares de glicol por proporción molecular de Acido. Cabe hacer notar que el glicol es liberado conforme la condensación procede. Este glicol debe ser eliminado de la zona de reacción.

Las reacciones de intercambio del ester son reversibles y pueden ser representadas por la siguiente fórmula:

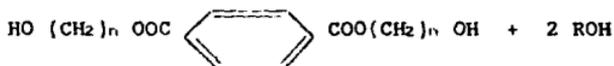
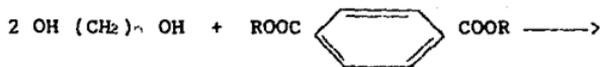


Uno de los factores que desplaza el equilibrio en la dirección requerida es la presencia de un exceso del alcohol; también en la práctica, la operación es efectuada bajo ciertas condiciones tales como que el alcohol desplazado puede ser eliminado por destilaciones, usando un alcohol desplazador teniendo un apreciablemente alto punto de ebullición que el alcohol a desplazar; esto es, usando la temperatura de reacción abajo del punto de ebullición del alcohol desplazador, pero arriba del alcohol a desplazar.

El efecto del calentamiento a la reacción de intercambio debe estar arriba del punto de fusión de la mezcla de reacción y arriba del punto de ebullición del alcohol o fenol a ser desplazado, pero no substancialmente arriba del punto de ebullición del glicol; el calentamiento se hace comunmente a presión atmosférica, pero una mayor o menor presión puede ser usada si se desea. Preferentemente el calentamiento se efectua en una atmosfera inerte, por ejemplo en presencia de un gas inerte, como es el nitrógeno o el hidrógeno. El calentamiento se continúa hasta que la destilación del alcohol a desplazar cesa, en donde el intercambio del ester se puede asumir que se ha completado. Donde se usa el método de intercambio de ester, el tiempo de formación de los glicoles de tereftalato puede ser considerablemente acortado, comparado con el método directo, ejemplo a partir del PTA y un glicol.

La reacción entre el PTA y los glicoles se realiza mejor en presencia de un solvente; que puede ser cualquier solvente orgánico e inerte.

La reacción inicial involucrada en la producción del polimetileno tereftalato por el método de intercambio del éster se representa gráficamente a continuación:



La reacción de intercambio del éster se lleva a cabo en presencia de un catalizador. Si no se usara un catalizador la reacción procede muy lentamente. Entre los catalizadores elegidos están: litio, sodio, potasio, calcio, berilio, magnesio, zinc, cadmio, aluminio, cromo, molibdeno, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, plata, mercurio, estaño, plomo bismuto, antimonio, platino, paladio. Algunos de estos como el sodio,

litio, potasio, calcio, magnesio, zinc, cadmio, manganeso, hierro, níquel, cobalto, estaño, plomo y bismuto se ha encontrado que son eficientes como catalizadores de intercambio del ester cuando se usan solos, pero se han obtenido buenos resultados usando también pequeñas cantidades de un metal alcalino.

También se ha encontrado que el proceso de intercambio del ester es acelerado por la presencia de un catalizador de intercambio del ester de un no-metálico.

El producto de la reacción de intercambio de ester, o bajo peso molecular del polimetilén tereftalato obtenido, puede ser convertido en un producto altamente polimérico por calentamiento a una temperatura arriba del punto de ebullición del glicol correspondiente, bajo ciertas condiciones se efectúa la eliminación del glicol.

Durante el calentamiento o durante la parte del calentamiento, la presión es reducida para facilitar la destilación del exceso de glicol presente. La presión puede ser reducida en las etapas sucesivas conforme el calentamiento comienza a presión normal, que continúa a presión reducida completada a una presión aun más reducida. Presiones desde 20 a 1 mm de Mercurio son particularmente adecuadas, aunque puede

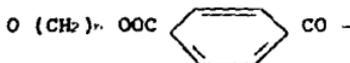
utilizarse una mayor o menor presión. Los materiales usados como catalizador pueden ser también presentados durante este estado de la reacción.

El calentamiento puede ser conducido bajo ciertas condiciones para prevenir la oxidación, ya que, la presencia de oxígeno debe evitarse y una corriente de un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno o hidrógeno se pasa a través y/o sobre la masa fundida.

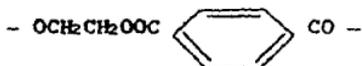
Durante el calentamiento, el punto de fusión y/o viscosidad del fundido se incrementa gradualmente; la temperatura debe mantenerse lo suficientemente alta para mantener la masa en el estado de fundido durante todo el período de calentamiento.

El calentamiento continúa al menos hasta que se forman los filamentos desde que en el fundido se procesa la propiedad de estirado en frío. Después que se completa el calentamiento el producto puede ser extruído o removido desde el tanque de reacción en la forma de fundido y subsecuentemente enfriado. El material extruído se corta en bloques, chips o en forma similar.

El producto obtenido es un ester altamente polimérico con una estructura lineal como la siguiente:



donde  $n$  esta en el rango entre 2 y 10. La unidad de Etilen Tereftalato tiene la siguiente estructura:



Los esteres obtenidos cuando están recién formados y no han sido estirados tienen algun caracter amorfo. Pueden llegar a ser microcristalinos y estables. Son altamente viscosos, transparentes a ligeramente opacos, dependiendo de la presencia o ausencia de materia inorgánica agregada como catalizador, a temperaturas ligeramente arriba de sus puntos de fusión. Si al fundido se le permite enfriarse lentamente o si el ester es calentado a una temperatura menor de su punto de fusión, la cristalización ocurre súbitamente y los solidos vitreos se convierten en solidos opacos parecido a la porcelana. Los esteres que tienen puntos de fusión en un rango aproximadamente de 258°C para el Etilen Tereftalato, este punto de fusión se incrementa rapidamente con sus grados de polimerización. Son solubles en liquidos orgánicos el cual decrece con su grado de polimerización. Son resistentes a acidos diluidos calientes o frios y, cuando se transforman en filamentos por estirado o extrusion los filamentos son capaces de ser estirados

en frío a una extensión del cien por ciento de su largo original para formar fibras. Tienen gran resistencia y flexibilidad, son altamente lustrosos y son insolubles en la mayoría de los líquidos orgánicos.

Los filamentos pueden ser formados por extrusión o por estirado a partir del fundido directamente después de completar el calentamiento durante el cual el producto altamente polimérico es formado. Alternativamente bloques o chips o estados semejantes pueden ser refundidos y después convertidos en filamentos.

**Ejemplo 1 :**

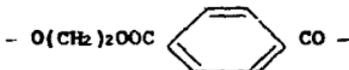
50 gramos de PTA y 89 gramos de EG, donde se reflujan cerca de 72 horas hasta que la solución se efectúa. El glicol tereftalato resultante, después es lavado con agua secado en vacío, y calentado en una corriente de nitrógeno por 8 1/2 horas a 280°C. El polímero resultante de punto de fusión 254-255°C es muy viscoso y posee buenas propiedades de estirado en frío.

**Ejemplo 2:**

300 gramos de PTA y 550 gramos de EG son mezclados juntos y calentados en una atmósfera de nitrógeno por medio de un baño a

200-210°C. Después de 18 horas todo el PTA se ha disuelto. La temperatura es alcanzada y el exceso de glicol es eliminado de la mezcla de reacción por destilación. La temperatura se lleva arriba de 287 C y mantenida por 7 1/2 horas. Después de la primera hora a 287°C la presión es reducida cerca de 15 mm de mercurio y después de 1 1/2 horas la presión se reduce de nuevo a 1 1/2 - 2 mm de mercurio. Los filamentos obtenidos de la masa fundida pueden ser extendidos por estirado en frío a fibras.

El producto obtenido tiene la siguiente unidad estructural de la fórmula general:



Celanese Mexicana utiliza esta tecnología para la producción de PET en México.

## CAPITULO IV

### Selección de la Tecnología más adecuada.

Una vez vistas las tecnologías más importantes para la fabricación de PET, a continuación se procederá a realizar un estudio comparativo con el objeto de seleccionar la más adecuada.

#### 4.1 Materias Primas.

Las materias primas en los tres casos, de las que se parten, son las mismas: PTA y Etilen Glicol (E.G.). La diferencia que existe entre ellas es el tipo de catalizador que se usa. En los casos de las tecnologías Goodyear e Eastman, no hacen mención del uso de catalizadores, aunque se sabe que una reacción procede más rápido con la ayuda de un catalizador. Por ejemplo: los catalizadores usados por Celanese (basados en la Tecnología ICI ) son más caros que los utilizados por KIMEX (basados en la Tecnología Goodyear); este es un punto importante en la elección de la tecnología más adecuada.

#### 4.2 Equipo.

Las tecnologías ICI y Goodyear requieren más o menos de los mismos equipos. Aunque ICI no hace una descripción completa de su proceso y del equipo que requiere; por lo tanto no se puede saber que equipo adicional requiere. En cambio Goodyear si nos hace una descripción del equipo que requiere, además de hacer mención de la recuperación y reuso del E.G. que se desprende de la reacción utilizando una columna de rectificación. La tecnología Eastman menciona un solo equipo en el cual solo se realiza la policondensación, pero no menciona si hay un equipo previo para la condensación o posterior para la recuperación del glicol. Aunque este equipo da una superficie de reacción muy grande, además de tener un diseño simple, pero requiere de un mayor número de elementos para su funcionamiento.

#### 4.3 Combustible y Fuerza.

Las tres Tecnologías requieren de fuertes cantidades de calor suministrada por un líquido o gas (ejemplo: difil, terminol, etc.) para mantener las condiciones de operación a la temperatura de reacción requerida. La tecnología Eastman nos da la opción de utilizar resistencias eléctricas para el calentamiento.

#### 4.4 Subproductos

En las tres Tecnologías el subproducto es el mismo E.G.. Sólo la Tecnología Goodyear habla de su recuperación y reuso, las otras dos no lo mencionan. Esto es muy importante ya que Goodyear menciona que se recupera casi todo el E.G. para su reuso. Además del E.G. se dan como subproductos agua e impurezas orgánicas (como acetaldehído). Goodyear menciona que en la columna de rectificación se separan el E.G. y el agua; ésta última pasa a un condensador para eliminarla del sistema. Las otras tecnologías mencionan que separan el vapor resultante de la reacción pero no mencionan que hacen con él.

#### 4.5 Selección del proceso más adecuado.

Tomando en cuenta los factores antes citados, la Tecnología Goodyear es la que reúne más ventajas consigo para la fabricación del Polietileno Tereftalato, considerando que:

1-) Es un proceso de esterificación directa a partir de E.G. y PTA seguido de polimerización y condensación del éster. Además de que los catalizadores usados son más baratos.

2 ) Utiliza equipo convencional y además cuenta con la ventaja de la recuperación y reuso del E.G. lo que le permite aprovechar más su materia prima

Debido a que el proceso utilizado por KIMEX está basado en la Tecnología seleccionada tomaremos como base este proceso para la realización del Diagrama de Flujo y el Balance de Materia que se realizarán a continuación, ya que se tienen los datos necesarios para la realización de los mismos.

## CAPITULO V

### Tecnología Seleccionada.

Este proceso parte del PTA que reacciona con E.G. para dar un ester y posterior polimerización de éste; a continuación se hará una descripción detallada.

#### 5.1 Descripción del Proceso Seleccionado.

Entre los circuitos de materia prima, el de E.G. es uno de los más completos, ya que a parte de participar en el proceso como materia prima principal, sirve como vehículo en la preparación de la suspensión de Dióxido de Titanio ( $TiO_2$ ), en la solución del catalizador Trióxido de Antimonio ( $Sb_2O_3$ ), y en la del Trietilen Difosfito (TEDP); además el E.G. y se recupera en la segunda etapa de reacción como subproducto.

El E.G. es enviado del tanque de certificación a dos tanques de almacenamiento y distribución a la planta. Por medio de una bomba se envía el E.G. a través de un filtro y de éste pasa a la línea que va desde la playa de tanques hasta la planta a través de una línea que tiene una derivación de alimentación a los tanques de pesaje de E.G., el control de la descarga se hace por medio de una báscula.

Por último, la línea principal llega hasta la zona de preparación de materiales auxiliares, en el cual es preparado el Dióxido de Titánio ( $TiO_2$ ), el Trióxido de Antimonio ( $Sb_2O_3$ ) y el Trietilen Difosfito. Aquí se lleva a cabo una serie de operaciones que incluyen mezclado, dilución y disolución. Con el fin de llevar a los aditivos a condiciones tales que se adapten a la mecánica del proceso. El  $TiO_2$  usado como deslustrante, entra al reactor de primera etapa S/1 en forma de suspensión en glicol. El catalizador ( $Sb_2O_3$ ) y el estabilizador (TEDP) tienen que tratarse antes de entrar al proceso, con el objeto de controlar su alimentación y concentración con E.G. como se dijo anteriormente.

El circuito de PTA se inicia en la zona de recepción de PTA el cual llega a la planta en carros-tanque especiales para polvos, dichos carros descargan el material a un transportador especial que por medio de presión de nitrógeno lleva el ácido a un silo de almacenamiento o bien hasta los silos que alimentan las bombas de fase densa.

El silo de alimentación está comunicado a las bombas por medio de una válvula normalmente abierta y dos válvulas de bloqueo con lo que el silo descarga el ácido; una vez alcanzado el peso correcto se cierran las válvulas y se inyecta el nitrógeno hasta

que se hace el transporte hacia el reactor S/1.

Una vez cargadas todas las materias primas (EG, PTA, TEDP) en el reactor S/1 se restablece la presión a  $5.1 \text{ Kg/cm}^2$  y se carga el  $\text{TiO}_2$ . A continuación se lleva a cabo la reacción. La función básica del reactor de primera etapa es integrar el PTA al sistema por medio del colchón de prepólimero, además en él es eliminada el agua que se obtiene como subproducto de la condensación por lo que cuenta con el equipo auxiliar para la separación de esta.

El reactor en sí, consiste en un recipiente cilíndrico de tapas semiesféricas, construido en acero inoxidable resistente a presiones y temperaturas relativamente altas, como lo exige el proceso. Cuenta con un agitador de hélice y una turbina propia para líquidos de viscosidad moderada. Este reactor cuenta con un serpentín y una chaqueta de calentamiento. El calentamiento se lleva a cabo por medio de terminol que entra por la parte baja del reactor y sale por la parte alta.

El agua y el EG que se generan en la primera etapa de reacción, es separada destilando los vapores que salen del reactor y con el objeto de evitar pérdidas de glicol, estos vapores pasan a través de un condensador, el EG es condensado en el fondo de la torre para reflujarse al reactor. El glicol de reflujo es

conducido por una línea en forma de "U" y se tiene para provocar un sello de líquido y evitar que los vapores salgan por el fondo de la torre.

El vapor de agua ya separado del vapor de glicol, sale por la parte superior de la columna para dirigirse hacia el condensador vertical de haz de tubos enfriado con agua. El agua de salida se recircula a las torres de enfriamiento.

La corriente de esterificación es alimentada a otro reactor S/2 donde se realizará la polimerización en el reactor de segunda etapa. Se carga también el  $Sb_2O_3$  al mismo.

En éste reactor las moléculas de polímero provienen del reactor de primera etapa, se condensan obteniendo el polímero final y dando glicol como subproducto.

En ésta fase de reacción se tiene como problema principal la separación de EG que se genera. Esta separación se hace por destilación a bajas presiones, que se logra por medio de un circuito de eyectores, y se condensa en su respectivo condensador, el glicol generado pasa a un tanque recolector donde se envía a tratamientos posteriores para purificarlo y reusarlo.

El reactor esta constituido por un recipiente cilindrico de tapas semiesféricas, comparado con el reactor de primera etapa, es de menores dimensiones y cuenta para su calentamiento (por medio de terminol) con tres camisas; cuenta además con un agitador helicoidal propio para fluidos de elevada viscosidad.

Los vapores que salen del reactor son conducidos a través de una línea enchaquetada calentada con terminol para evitar taponamientos provocados por proyecciones de polímero que puedan ser arrastradas.

El producto sale del reactor de segunda etapa por el fondo en forma de " cuerda fundida ". Esta cuerda de producto cae en medio de dos rodillos giratorios que la comprimen formando una cinta. La cinta que se forma en los rodillos, se deposita en una banda transportadora en la cual se le rocía agua para su enfriamiento. Al final de la banda transportadora la cinta llega sólida y más fría, y se mete a una cortadora llamada " dicer ", que la corta en pequeños cubitos llamados chips. El chip que sale del dicer, cae a un equipo enfriador y clasificador, en donde se enfría y se separa el chip de tamaño adecuado del tamaño fino y grueso. El chip de tamaño adecuado que sale del clasificador, cae a un silo llamado " Silo Viajero " para almacenarlo momentáneamente.

## 5.2 Localización de la Planta.

La localización de la planta, es muy importante dentro del estudio y para todo el proyecto, ya que es necesario tener bien situada la planta respecto a :

- a) La fuente de Materia Prima y Materias Auxiliares.
- b) Mercado Consumidor.
- c) Servicios Disponibles.
- d) Facilidades de las entidades federativas para su industrialización, etc.

Para una mejor selección de ésta localización se formó un cuadro en el cual se consideran seis zonas industriales, que figuran entre las más probables para éste estudio. Se fijó una escala del 1 al 10 para evaluar los factores más importantes que de ellas sobresalen :

FACTORES	( 1 )	( 2 )	( 3 )	( 4 )	( 5 )	( 6 )
M. Prima	5	7	6	6	8	9
Mercado	7	7	8.5	9	8	4.5
M. Obra	5.5	7	8	8	8.7	6
Sevicios	7	7	7.2	7.5	9	7
Transportes	5	6	7	7	7.2	8
Gastos Generales	7	7.7	8	8	8	7.2
Terreno	7	8	7	5	7.7	7.7
	—	—	—	—	—	—
T O T A L	43.5	49.7	53.5	50.5	56.6	49.4

(1) Monterrey, (2) Jalisco, (3) Edo. Mexico, (4) D. F., (5) Puebla,  
(6) Veracruz.

De la evaluación anterior se aprecia que el estado de Puebla es el que presenta mayores ventajas para la localización de la planta por lo tanto se ha elegido éste Estado.

### 5.3 Especificaciones de la Resina PET.

Para adquirir el PET - grado botella se deben controlar los siguientes parámetros:

Viscosidad ajustable (en M-cresol 1% @ 20°C)	$\mu_{rel}$	1.64 - 1.70
Equivalente a Viscosidad Intrínseca (En Tetracloro etano fenol 1:1, 25°C)	$\mu_{int}$	0.62 - 0.75
Desviación de la Viscosidad Intrínseca	$\mu_{int}$	± 0.01
Contenido Grupos Carboxílicos finales	Meq/Kg	Max. 25
Contenido de Dietilenglicol	Wt/%	Max. 1.2
Punto de Fusión	°C	Min. 260
Aldehídos (gas) @ 70°C		60 a 75 ppm
No. de color		≤ 8 índice amarillo
Estabilidad Térmica		
Tendencia a Cristalizar		Baja
Calidad		Uniforme
O <sub>2</sub>		Extraer todo del chip
TiO <sub>2</sub>		Max. 0.4%

#### 5.4 Balance de Materia.

Las siguientes cargas de materia prima, aditivos y catalizadores son las que se usan para el balance. Las proporciones fueron obtenidas en planta así como algunos otros datos.

##### Reactor S/1:

Etilen Glicol = 1,788.69 Kg

Acido Tereftálico = 4,392.47 Kg

Dióxido de Titánio = 77.10 Kg (Suspensión en Glicol, 20% peso de  
TiO<sub>2</sub>)

T E D P = 74.01 Kg (Solución en Glicol al 0.34% peso  
de TEDP)

##### Reactor S/2:

Trióxido de Antimonio = 160.37 Kg (Solución Glicol, 14.5 g  
Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/lt glicol)

-La conversión de la reacción de esterificación y de policondensación es del 100%, y el grado medio de polimerización 10.

- La conversión de la reacción de policondensación 100%.

- Se desprecia la concentración de sólidos en las soluciones glicol-agua.

Materia Prima	Kg	Composición	% Peso	Kg
Etilen Gilcol	1788.69	Etilen Glicol	100	1788.69
P . T . A .	4392.47	P . T . A .	100	4392.47
Titanio (susp. glicol)	77.10	TiO <sub>2</sub>	20	15.42
		Etilen Glicol	80	61.68
T.E.D.P (sol. glicol)	74.01	T.E.D.P.	0.34	0.25
		Etilen Glicol	99.96	73.76
T O T A L	6332.27			6332.27

Glicol Total al S/1 = 1788.69 + 73.76 + 61.68 = 1924.35 Kg de EG.

$$1924.35 \text{ Kg} \frac{1 \text{ Kgmol}}{62 \text{ Kg}} = 31.04 \text{ Kgmol E.G.}$$

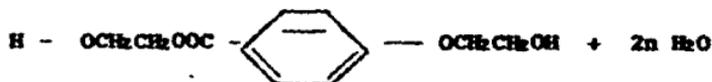
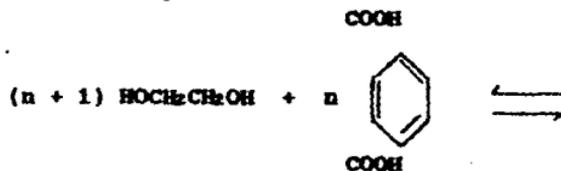
PTA al reactor S/1 = 4392.47 Kg

$$4392.47 \text{ Kg} \quad \frac{1 \text{ Kgmol}}{166 \text{ Kg}} = 26.46 \text{ Kgmol PTA}$$

Relación molar  $\frac{\text{E.G.}}{\text{PTA}}$

$$\text{R.M.} = \frac{31.04 \text{ Kgmol E.G.}}{26.46 \text{ Kgmol PTA}} = 1.17$$

Reacción en S/1



Para  $n = 10$



$$\text{EG necesario} = 11 \text{ Kgmol EG} \quad \frac{62 \text{ Kg EG}}{1 \text{ Kgmol EG}} = 682 \text{ Kg EG}$$

$$\text{PTA necesario} = 10 \text{ Kgmol PTA} \quad \frac{166 \text{ Kg PTA}}{1 \text{ Kgmol PTA}} = 1660 \text{ Kg PTA}$$

$$\begin{aligned} \text{Prepolimero} &= 10 \text{ Kgmol prepolimero} \quad \frac{192 \text{ Kg ester}}{1 \text{ Kgmol ester}} + 62 \\ &= 1982 \text{ Kg Prepolimero} \end{aligned}$$

$$\text{Agua} = 20 \text{ Kgmol H}_2\text{O} \quad \frac{18 \text{ Kg H}_2\text{O}}{1 \text{ Kgmol H}_2\text{O}} = 360 \text{ Kg H}_2\text{O}$$

$$\text{EG consumido} = 4392.47 \text{ Kg PTA} \quad \frac{682 \text{ Kg EG}}{1660 \text{ Kg PTA}} = 1804.62 \text{ Kg EG}$$

$$\text{PTA consumido} = 4392.47 \text{ Kg PTA}$$

$$\begin{aligned} \text{Prepolimero generado} &= 4392.47 \text{ Kg PTA} \quad \frac{1982 \text{ Kg}}{1660 \text{ Kg PTA}} \\ &= 5244.50 \text{ Kg Prepolimero} \end{aligned}$$

Agua generada = 4392.47 Kg PTA     $\frac{360 \text{ Kg H}_2\text{O}}{1660 \text{ Kg PTA}} = 952.58 \text{ Kg H}_2\text{O}$   
en la reacción

Reacción en 8/2

$$I V = a M_n^b$$

Viscosidad Intrínseca  
Ec. Mark-Houwink-Sakuda

$M_n$  = Peso Molecular Promedio del polímero

a y b = Constantes que dependen del solvente.

$$a = 7.5 \times 10^{-4}$$

$$b = 0.68$$

$$I V = 7.5 \times 10^{-4} M_n^{0.68}$$

Para  $I V = 0.62$

$$0.62 = 7.5 \times 10^{-4} M_n^{0.68}$$

Despejando  $M_n$

$$M_n^{0.68} = \frac{0.62}{7.5 \times 10^{-4}}$$

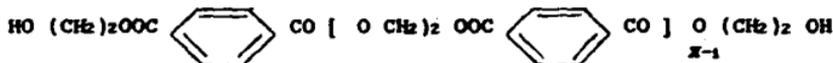
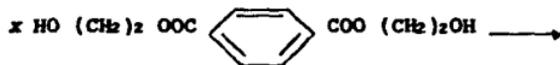
$$\text{Log } M_n^{0.68} = \text{Log } \frac{0.62}{7.5 \times 10^{-4}}$$

$$M_n = \frac{10^{\frac{0.62}{7.5 \times 10^{-4}}}}{0.68}$$

$$M_n = 19,507.06 \frac{\text{Kg ester}}{\text{Kgmol ester}}$$

$$\text{No de unidades repetitivas} = \frac{M_n}{PM \text{ ester}}$$

$$\text{No. de Unidades} = \frac{19,507.06}{192} = 101.6 \text{ Unidades}$$



10.16 Prepolimero  $\rightleftharpoons$  (10.16-1) PET + [101.6] EG

Polimero gen. = 5244.50 Kg Prepol.  $\frac{(19,507.06 + 62) \text{ Kg Polim.}}{20,137 \text{ Kg Prepolimero}}$

= 5,096.50 Kg Polimero

EG generado = 5244.50 Kg Prepol.  $\frac{567.92 \text{ Kg EG}}{20,137 \text{ Kg Prepolimero}}$

= 147.90 Kg EG

Base de cálculo : 1 Batch.

$\Sigma_1$  = 4,392.47 Kg PTA

$\Sigma_2$  = 1,788.69 Kg EG

$\Sigma_3$  = 77.10 Kg Mezcla  $\text{TiO}_2$  + EG

$\Sigma_4$  = 74.01 Kg Mezcla TEDP + EG

$\Sigma_5$  = 61.68 Kg EG

$\Sigma_6$  = 73.76 Kg EG

$\Sigma_4$  = 158.29 Kg EG

$\Sigma_0$  = 160.37 Kg Mezcla  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  + EG

Balance de EG en S/1

Entrada - Consumo = Salida

$$1,788.69 + 61.68 + 73.76 - 1804.62 = X_7 + X_8$$

$$119.51 = X_7 + X_8$$

$$X_8 = 119.51 - X_7 \quad \dots \quad 1$$

Balance de Etilen Glicol en S/2

$$X_8 + X_{10} + X_{11} = X_{12}$$

$$X_8 + 158.29 + 147.90 = X_{12}$$

$$X_{12} = X_8 + 306.19 \quad \dots \quad 2$$

Sustituyendo 1 en 2

$$119.51 - X_7 + 306.19 = X_{12}$$

$$X_{12} = 425.70 - X_7 \quad \dots \quad 3$$

Balance de Agua en S/1

Generacion = Salida

$$952.58 = Y_7 + Y_8$$

$$Y_8 = 952.58 - Y_7 \quad \dots \quad 4$$

Balance de Agua en S/2

Entrada = Salida

$$F_2 = K_2 \dots 5$$

Sustituyendo 4 en 5

$$K_2 = 952.58 - F_2 \dots 6$$

Balance en la columna de destilación

$$F = V + L$$

$$F = \frac{V}{L}$$

$$L = (1 - V)$$

$$F = \frac{V}{(1 - V)}$$

Composicion del vapor

0.0615 EG

0.9385 H<sub>2</sub>O

$$1 = \frac{0.0615 Y_7}{(1 - 0.0615) X_7}$$

$$X_7 = \frac{0.0615 Y_7}{(1 - 0.0615)}$$

$$X_7 = 0.06653 Y_7$$

$$Y_7 = \frac{X_7}{0.06653} \quad \dots \quad 7$$

Glicol en la corriente 12

Composición del vapor

0.8 EG

0.2 H<sub>2</sub>O

$$X_{12} = \frac{0.8 Y_{12}}{(1 - 0.8)}$$

$$X_{12} = 4 Y_{12} \quad \dots \quad 8$$

Ecuaciones:

$$K_2 = 425.70 - F_7 \quad \dots \quad 3$$

$$F_7 = F_7 / 0.06653 \quad \dots \quad 7$$

$$K_2 = 952.58 - F_7 \quad \dots \quad 6$$

$$4 K_2 = K_2 \quad \dots \quad 8$$

Sustituyendo 8 en 3

$$4 K_2 = 425.7 - F_7$$

Sustituyendo 7 en 6

$$K_2 = 952.58 - F_7 / 0.06653$$

Ecuaciones Simultáneas con 2 incógnitas

Eliminación por igualación.

$$K_2 = \frac{425.7}{4} - \frac{F_7}{4} = 106.425 - \frac{F_7}{4}$$

$$106.425 - \frac{X_7}{4} = 925.58 - \frac{X_7}{0.06653}$$

$$\frac{X_7}{0.06653} - \frac{X_7}{4} = 925.58 - 106.425$$

$$\frac{X_7}{0.06653} - \frac{X_7}{4} = 846.155$$

$$15.03 X_7 - 0.25 X_7 = 846.155$$

$$14.78 X_7 = 846.155$$

$$X_7 = \frac{846.155}{14.78} = 57.25$$

$$X_7 = 57.25 \text{ Kg Eg}$$

$$F_7 = \frac{57.25}{0.06653} = 860.51$$

$$F_7 = 860.51 \text{ Kg H}_2\text{O}$$

$$M_2 = 952.58 - 860.51 = 92.07$$

$$M_2 = 92.07 \text{ Kg H}_2\text{O}$$

$$M_2 = 4 (92.07) = 368.28$$

$$M_2 = 368.28 \text{ Kg EG}$$

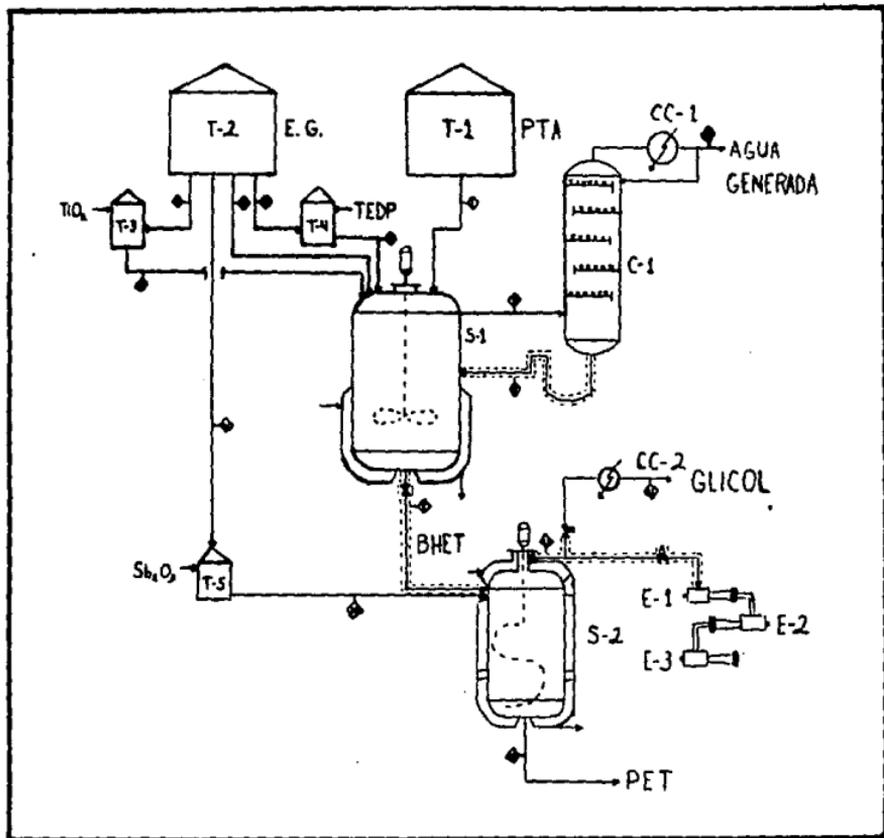
$$M_2 = 368.28 - 306.19 = 62.09$$

$$M_2 = 62.09 \text{ Kg EG}$$

$$R = 952.58 - F_7 = 952.58 - 860.51 = 92.07$$

$$R = 92.07 \text{ Kg H}_2\text{O}$$

5.5 Diagrama de Flujo.



## C O N C L U S I O N E S

El resultado del estudio técnico y económico para la fabricación de Polietilén Tereftalato, es el siguiente:

I. La producción de Polietilén Tereftalato en México debe ser aumentada, ya que se espera que la demanda de esta materia prima para la producción de envases y empaques, aumente considerablemente ya que al entrar México al GATT y al Tratado de Libre Comercio competirá con mercados extranjeros y tiene la obligación de cumplir con los requerimientos y especificaciones de otros países si no quiere desaparecer. Además que se ha comprobado que por sus propiedades puede sustituir otros materiales más caros. México exporta parte de su producción principalmente a Latinoamérica ya que muy pocos países producen esta resina; y esta es la razón de que año tras año aumente sus exportaciones. Por lo tanto tendrá que cubrir su consumo interno y además seguir exportando resina de alta calidad, que es un buen ingreso de divisas al país.

II. Las tecnologías expuestas en este trabajo son las que más se utilizan para producir PET en el mundo. Las tres parten de la misma materia prima siguen las mismas reacciones, pero difieren

en el tipo de equipo y el tipo de catalizador que utilizan. La tecnología Goodyear fue la seleccionada debido a sus ventajas sobre las otras dos. La principal ventaja fue la recuperación de glicol generado. Esta tecnología es usada actualmente por KIMEX para producir Polietilen Tereftalato y al parecer les ha dado buen resultado.

III. Sería recomendable realizar la evaluación económica del costo total del equipo, así como también el costo de la construcción de la planta; para saber cuál sería la inversión total y en cuánto tiempo se recuperaría dicha inversión. Este podría ser un buen tema de tesis.

A P E N D I C E

FIG. 3 Y 4 HEARTOR DE ENCONDENSAION CON DOS PULGAS EN LOS ALARGOS EFECTOS COMPLETAMENTE.

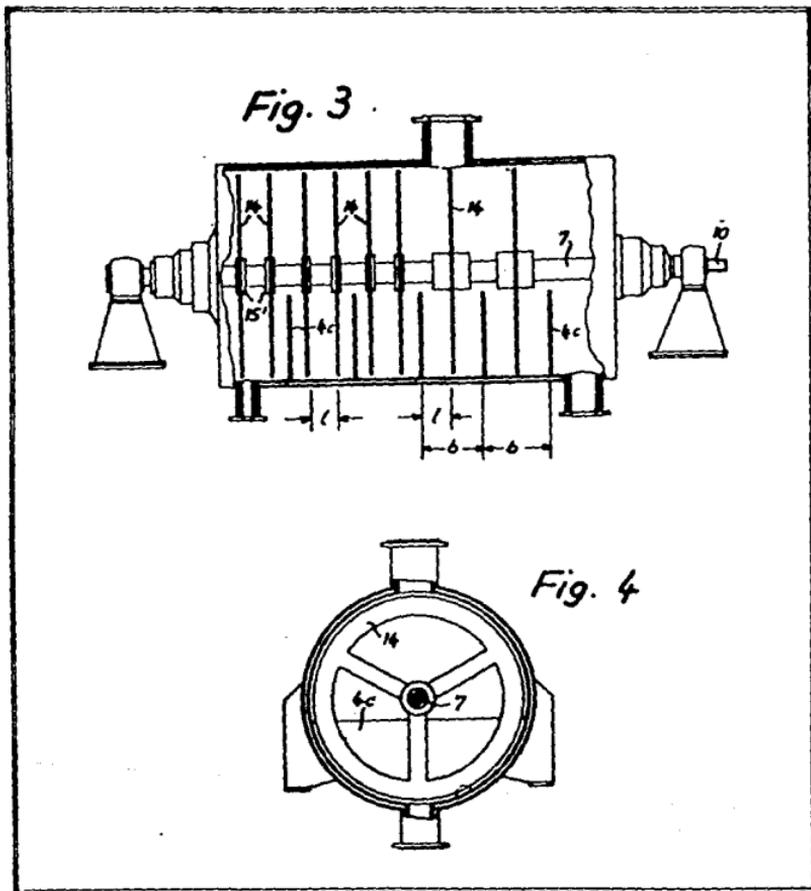


FIG. 5 Y 6 REACTOR DE POLICONDENSACION CON 3 DIOSAS VILIBARES EN LOS DOS PRIMEROS COMPARTIMENTOS Y 2 DISCOS ANILARES EN LOS DOS SIGUIENTES.

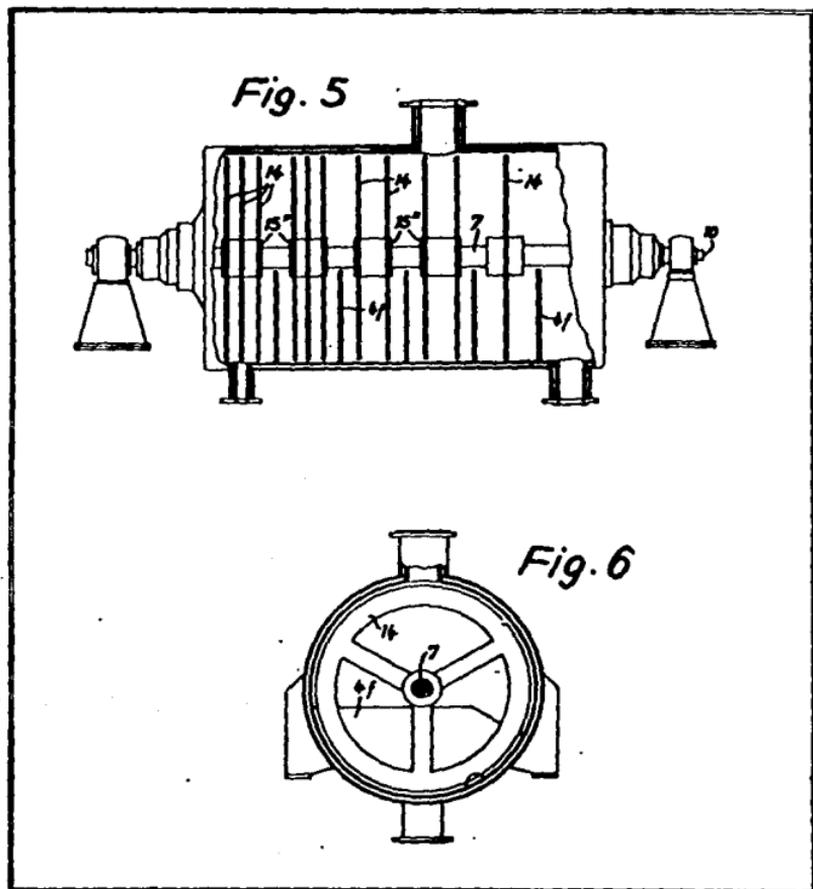


FIG. 7 Y 8 REACTOR DE POLICONDENSACION CON DISCOS CONCENTRICOS

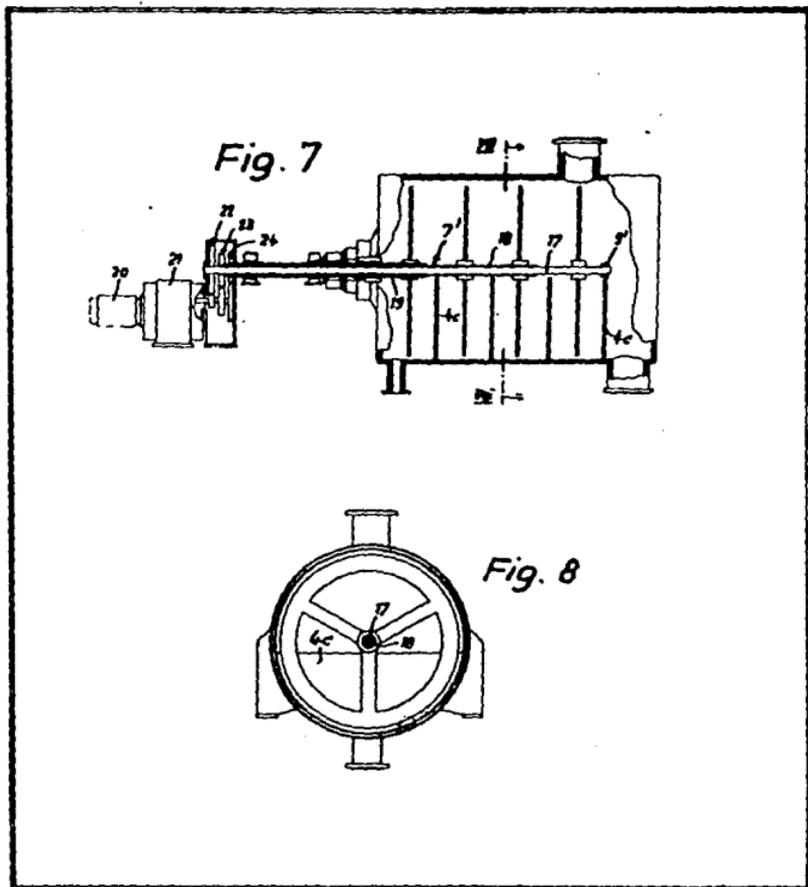


FIG. 9 Y 10 REACTOR DE POLICONDENSACION CON EL EJE DEL AGITADOR  
EXCENTRICO CON RESPECTO AL EJE DEL RECIPIENTE.

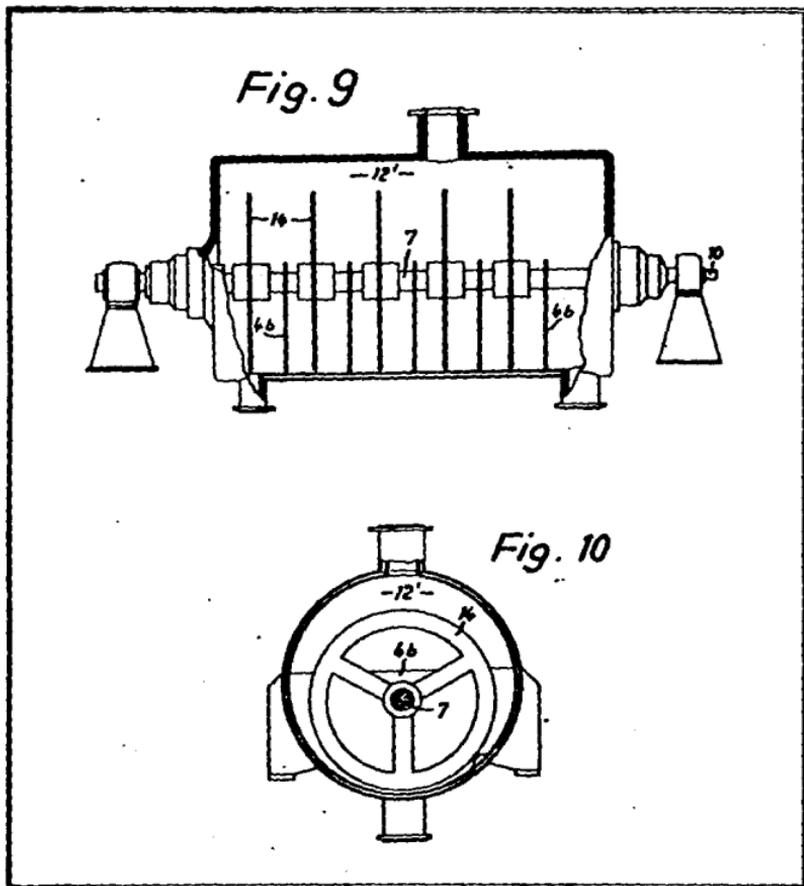


FIG. 11 Y 12 REACTOR DE POLICONDENSACION CON DOS EJES COAXIALES SEPARADOS Y MANEJADOS A DIFERENTE VELOCIDAD.

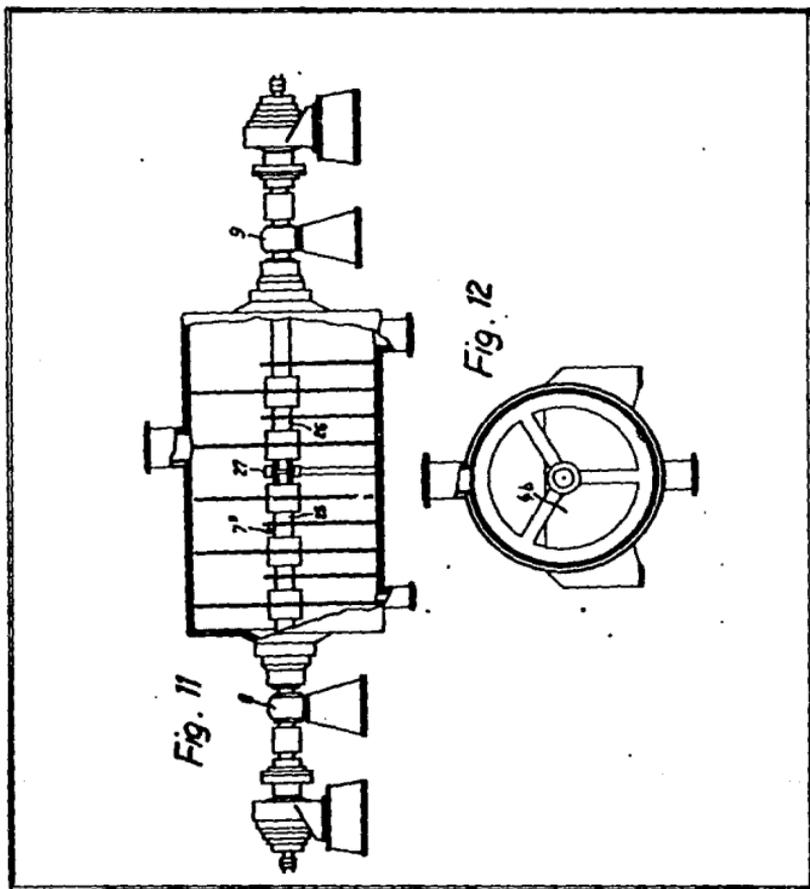


FIG. 13 Y 14 REACTOR DE POLICONDENSACION CON DISCOS DE DIAMETRO DESCENDENTE.

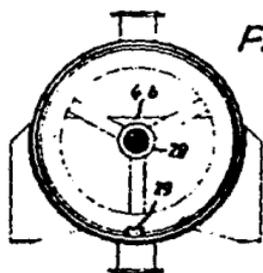
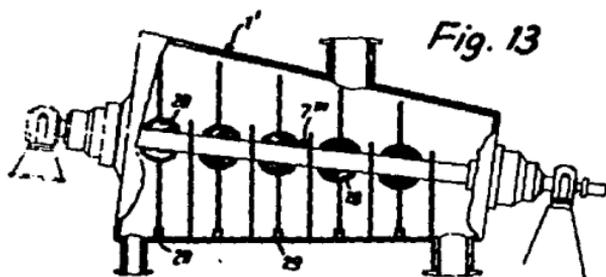


FIG. 15 Y 16 REACTOR DE POLICONDENSACION CON PARED INTERNA DIVIDIDA EN SECCIONES CILINDRICAS ESCALONADAS.

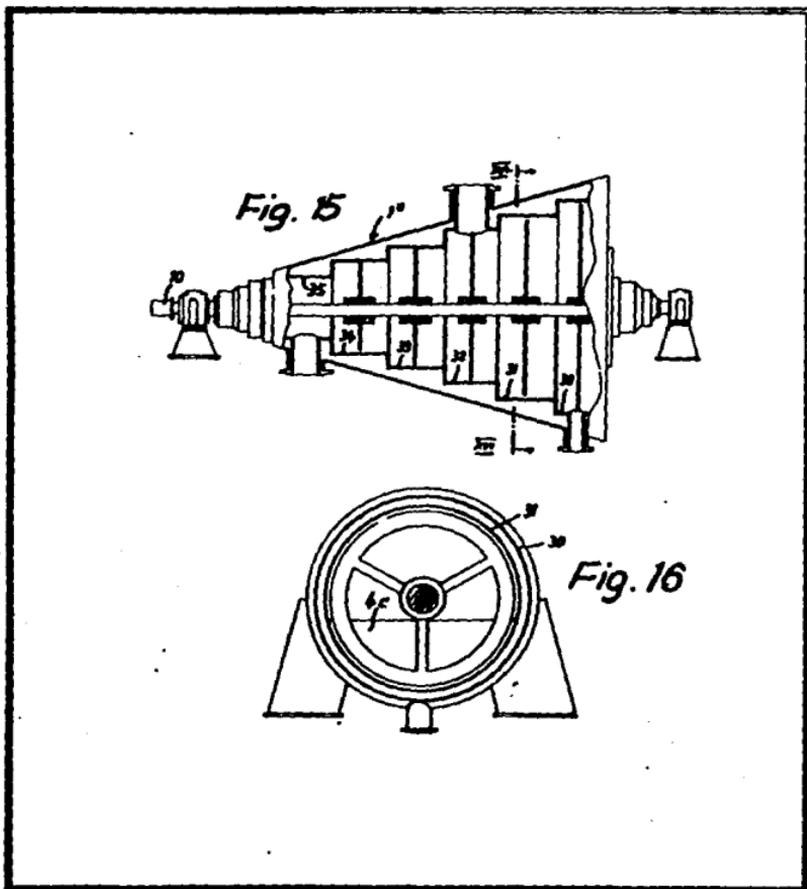


FIG. 17 A 24 DIFERENTES TIPOS DE PAREDES DE DIVISION.

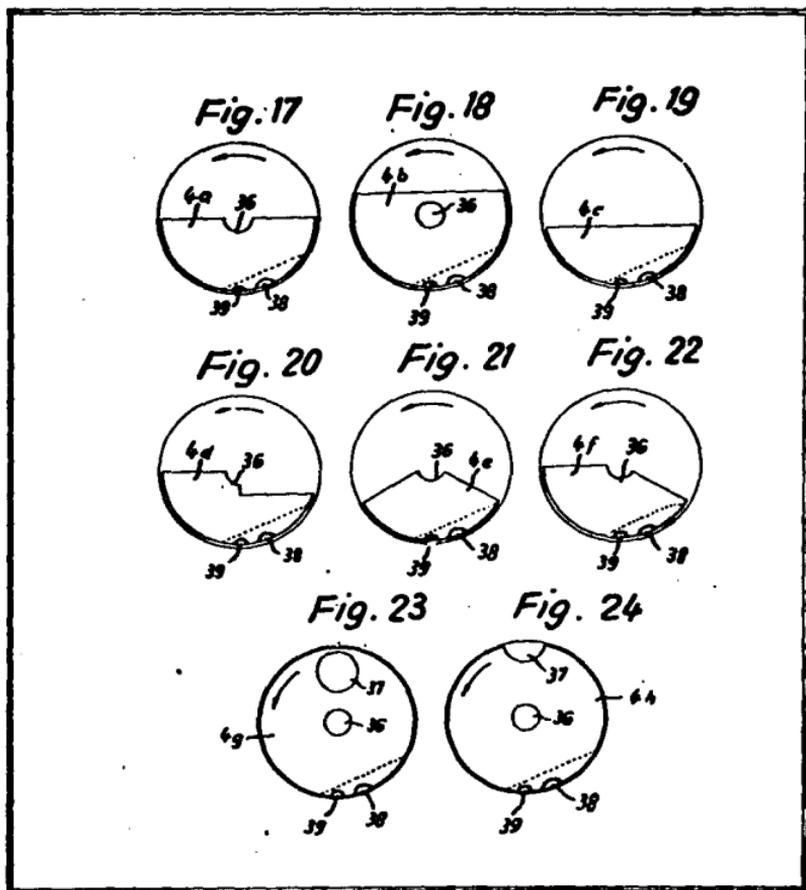


FIG. 25 A 28 DIFERENTES TIPOS DE DISCOS ANULARES.

Fig. 25

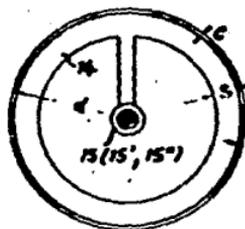


Fig. 26

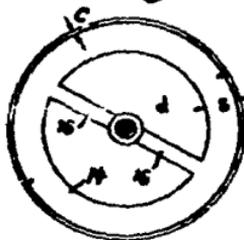


Fig. 27

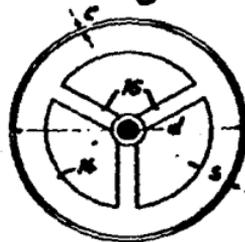


Fig. 28

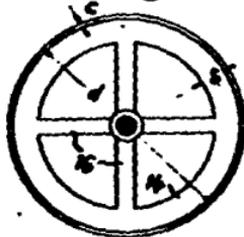
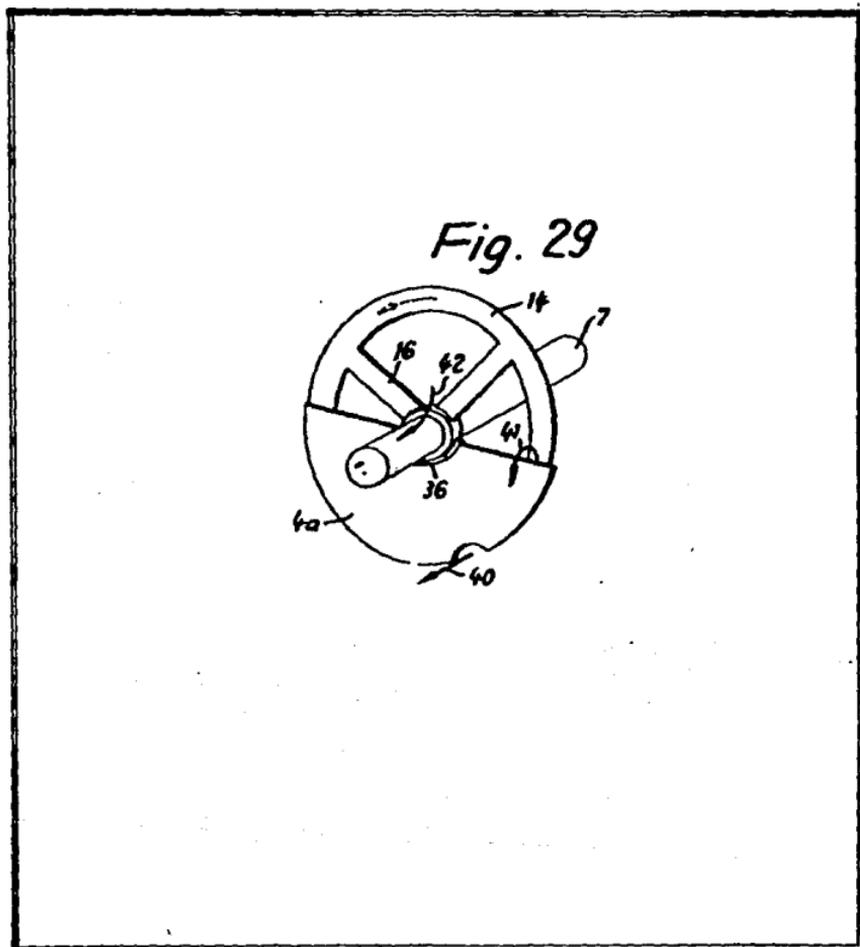


FIG. 29 PARED DE DIVISION CON 3 LINEAS PRINCIPALES.



## B I B L I O G R A F I A

- 1) Villalpando Pompa Enrique de J.  
Recuperación de desperdicio de una planta productora  
de Tereftalato de Polietileno.  
U. de G. 1976
- 2) Perry & Chilton  
Chemical Engineers Handbook  
Fifth Edition  
Mc. Graw Hill
- 3) Perfil Químico Tecnológico  
1987 p.p. 27
- 4) Chemical Economy & Engineering Review  
September 1976 Vol. 8 No. 9  
p.p. 25-30
- 5) La Chimica e L'Industria  
1980 vol. 62 No.6  
Giugno p.p. 500-590
- 6) Ing. Moreno A. Jorge  
Envase PET, la mejor alternativa.  
Panorama Plástico  
Nov./Dic. 1987 Año 4 No.19
- 7) Fuentes Eduardo y Grageda Victor M.  
El Envase del Futuro  
Revista TEMEX  
1987 p.p. 5-7
- 8) TECNOM  
Paraxylene - DMT/PTA  
Anual World Survey  
1987-1988

- 9) Summary of World  
Paraxylene and Derivatives  
Petrochemical Consultans International  
1988/1989
- 10) Banco Nacional de Comercio Exterior  
Exportaciones Comparativas por Producto - País  
1985 - 1989
- 11) Banco Nacional de Comercio Exterior  
Importaciones Comparativas por Producto - País  
1985 - 1989
- 12) Frey H. E., Krusell J. F. and Sasano T.  
CEH Marketing Research Report  
Unsaturated Polyester Resins  
SRI International  
1986 580.1171
- 13) Petrochemical Consultans International  
Paraxylene and Derivatives  
21 February 1989 p.p. 11
- 14) Tecnología PET  
Un nuevo concepto de envase en México  
Envapack 2000  
1987 No. 1 p.p. 4-7
- 15) Goodley & Shiffler  
Process for Preparing  
Poly(ethylene) Terephthalate  
U.S.P. 4,146,729 1979
- 16) Whinfield John Rex & Dickson J. T.  
Polymeric Linear Terephthalic Esters  
U.S.P. 2,465,319 1949
- 17) Kuehne H. et all  
Preparation of Polyethylene Terephthalate  
by means of free falling films  
U.S.P. 3,499,873 1970

- 18) Kirk D.F. & Othmer F.D.  
Encyclopedia of Chemical Technology  
Vol. 16, 2nd Edition  
Ed. Board N. Y.
- 19) Heater F. L.  
Modern Plastics Encyclopedia  
Polyethylene Terephthalate : PET  
Mc. Graw Hill  
1988 p.p. 44
- 20) Nitscke Charles C. & Sami Jack  
Modern Plastics Encyclopedia  
Polyethylene Terephthalate : PET  
Mc. Graw Hill  
1990 p.p. 45 y 48
- 21) Merlo L. Agustín  
Resina PET. Base del nuevo envase  
para el exportador  
Noti - PET # 2  
Celanese Mexicana
- 22) Young William R. & Silverstein Naomi  
Morgan Stanley & Co.  
July 29, 1977
- 23) Ciemex - Wefa  
P.I.B. Manufactura Productos Alimenticios  
1989
- 24) Normas y Simbología para diagramas  
Bufete Industrial  
23 Noviembre 1970
- 25) Procedimientos para la elaboración de diagramas  
Bufete Industrial  
7 Diciembre 1982

- 26) Himmelblau David M.  
Principios y cálculos básicos de  
La Ingeniería Química  
C.E.C.S.A.  
1984
- 27) Becerra Gutierrez Germán H.  
Diseño de una planta para la producción  
de Polietilen Tereftalato Grado Fibra  
U.N.A.M. 1975
- 28) Industrial Higiene Toxicology and  
Safety Data Sheet  
Tereftalatos Mexicanos, S.A.  
May, 1988
- 29) Tercel Resina PET  
Boletín 1, ¿ Qué es y cómo se fabrica ?  
Celanese Mexicana
- 30) Robb Louis A  
Diccionario para Ingenieros  
C.E.C.S.A.  
1977
- 31) Cuyas Arturo  
Appleton's Revised Cuyas Spanish Dictionary  
Cuarta Edición  
A.C.C.  
1953