



300618  
2  
24

**UNIVERSIDAD LA SALLE**

---

ESCUELA DE QUIMICA  
INCORPORADA A LA U. N. A. M.

ESTUDIO TECNICO - ECONOMICO PARA LA  
FABRICACION DE POLIETILENO DE ALTA  
DENSIDAD EN MEXICO

**TESIS PROFESIONAL**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :

**INGENIERO QUIMICO**

P R E S E N T A :

**ELDA BLANES GARCIA**

DIRECTOR DE TESIS I. Q. FERNANDO GARCIA MATA

MEXICO, D. F.

1993

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



## **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.

## Indice.

	Pág.
Introducción	VI
Capítulo I.	
Descripción del producto.	1
1.1. ¿Qué es el polietileno?	2
1.2. Historia	3
1.3. Tipos de polietileno	4
1.4. Propiedades de los polietilenos en general.	5
1.5. Métodos de transformación.	10
1.6. Usos generales.	11
1.7. Polietileno de alta densidad.	12
Capítulo II.	
Estudio de mercado.	21
2.1. Antecedentes económicos. Entorno nacional.	22
2.2. La industria petroquímica nacional y PEMEX. Análisis.	26
2.3. Situación del polietileno de alta densidad en México.	35
2.4. Situación nacional de materia prima: Etileno.	42
2.5. Situación mundial del polietileno de alta densidad.	46
Capítulo III.	
Procesos de fabricación.	52
3.1. Generalidades.	53
3.2. Clasificación de los procesos de producción del PEAD.	54
3.3. Catalizadores.	59
3.4. Distribución de tecnología a nivel mundial. Principales productores.	63
3.5. Principales licenciadores de las tecnologías mas importantes.	65
3.6. Características principales de algunos de los procesos mas importantes.	67
3.7. México. Procesos de producción y distribución geográfica del consumo.	77

<b>Capítulo IV.</b>	
<b>Selección del sistema mas adecuado.</b>	<b>81</b>
4.1. Alternativas de producción.	82
Procesos preferidos.	
4.2. Criterios de selección.	83
4.3. Comparación de las alternativas de producción y selección.	84
4.4. Descripción del proceso elegido.	90
4.5. Diagrama de flujo.	92
4.6. Capacidad sugerida. Consideraciones.	92
<b>Apéndice</b>	<b>96</b>
<b>Conclusiones</b>	<b>99</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>102</b>
<b>Referencias</b>	<b>106</b>

## Introducción.

La evolución que la industria productora y transformadora del plástico ha mostrado en la última década es de un constante crecimiento, además, con la inminente apertura económica, se espera que se acelere el desarrollo tecnológico, industrial y económico del país.

El polietileno de alta densidad es un plástico que se encuentra dentro de este movimiento de crecimiento; sin embargo, hasta ahora en México, el único productor es Petróleos Mexicanos, pero su capacidad no ha sido suficiente para suministrar el total de la demanda interna que ha crecido sostenidamente, por lo que se requeriría continuar con los altos volúmenes de importación que se tienen desde hace varios años.

En el decreto del 15 de agosto de 1989 se asignaron 66 petroquímicos como secundarios, lo que significa que podrán ser elaborados por el sector privado requiriendo para esto de un permiso otorgado por la Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal. El polietileno de alta densidad está incluido en estos productos, por lo que el presente estudio busca revisar los aspectos técnicos para producir este polímero en México con la idea de substituir su importación y desarrollar parte del potencial productivo de México en beneficio de la economía del país.

El presente trabajo contiene una revisión del polietileno de alta densidad en los aspectos técnicos, propiedades, historia, transformación y usos basados en sus características y orientados al consumidor final. Así mismo, se presenta el aspecto económico buscando comprender la situación actual del país y posibles perspectivas a futuro, tanto en lo general como en lo referente a la industria petroquímica y al polietileno de alta densidad; se analiza la situación de proveedor único como postura y el panorama nacional y mundial de capacidad instalada, producción, importación, exportación, precios y perspectivas. Finalmente, se lleva a cabo un análisis de la tecnologías apropiadas para el desarrollo del proceso de producción.

Se ha hecho la revisión de un producto con una gran variedad de aplicaciones, con la idea de hacer notar nuevas oportunidades útiles y prácticas que puedan resultar en un beneficio para la economía del país.

## **Capítulo I.**

### **Descripción del producto.**

- 1.1. ¿ Qué es el polietileno ?
- 1.2. Historia.
- 1.3. Tipos de polietileno.
- 1.4. Propiedades de los polietilenos en general.
- 1.5. Métodos de transformación.
- 1.6. Usos generales.
- 1.7. Polietileno de alta densidad.

### 1.1. ¿ Qué es el polietileno ?

El polietileno es un plástico o polímero de gran importancia debido a su uso y demanda. Un polímero es un compuesto, natural o sintético, de estructura muy grande y alto peso molecular, que esta constituido por una pequeña unidad repetitiva llamada monómero. En el caso del polietileno (PE), es el resultado de la polimerización del etileno  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , que es una materia prima básica obtenida de la desintegración térmica (cracking) del petróleo y los hidrocarburos del gas natural y que es además, la olefina de estructura mas pequeña, de aquí que a los compuestos poliméricos derivados de las olefinas se les llame poliolefinas.

El polietileno, o de modo mas correcto, los diferentes grados de polietileno, tienen en común la estructura química fundamental  $\{ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \}$ .

Sabemos que los materiales plásticos se clasifican según su comportamiento al calor en termoplásticos y termofijos, y según su consumo, en comodities, versátiles, técnicos y especialidades o de ingeniería. En estos términos, los polietilenos pertenecen al grupo de los termoplásticos, es decir, que reblandecen o funden por acción del calor para formar un artículo, pero si se les vuelve a aplicar calor, tienen la posibilidad de fundirse nuevamente y moldear un producto igual o diferente. En cuanto a su consumo, los polietilenos caen en la categoría de los comodities aunque en ocasiones , el polietileno de alta densidad se considera como plástico de ingeniería, asi , de modo general

se consumen en volúmenes altos, se puede usar el producto de diferentes proveedores, los requerimientos de asistencia técnica son mínimos, los márgenes de ganancia son bajos y existe una competencia por el precio.

## 1.2. Historia.

La opción de los polímeros se remonta cuando se inició el uso de los primeros polímeros naturales como el ámbar y la goma. Posteriormente surgen polímeros semi-sintéticos como la caseína para botones y el hule vulcanizado para neumáticos. Sin embargo, no es hasta 1907 cuando se introducen los polímeros sintéticos, cuando el doctor Baekeland descubre un compuesto de fenol-formaldehído denominado "baquelita" y que se comercializa en 1909.

En cuanto al polietileno en particular, fue descubierto en Inglaterra en 1933 durante un programa de investigaciones relacionadas con el efecto de presiones superiores a 1000 atmósferas sobre las reacciones químicas. Los primeros experimentos se hicieron en pequeñas autoclaves y por lotes, pero pronto se comprendió que la fabricación a gran escala solo sería económica por medio de un procedimiento continuo. La producción continua en laboratorio se inició en 1937, un año después, se puso en marcha una pequeña planta piloto. Para entonces ya se había comprendido la utilidad del polietileno como aislante de

cables y a fines de 1938 se hizo un trozo experimental de cable submarino. La producción comercial en gran escala empezó en Inglaterra en 1939, la mayor parte del producto obtenido se empleó en cables de alta frecuencia destinados a equipos de radar. En Estados Unidos, se hizo un trozo experimental de cable telefónico de varios canales con polietileno importado de Inglaterra en 1940 y la producción en gran escala del polímero empezó en 1943. En Alemania se inició con algo de producción en 1942.

### 1.3. Tipos de polietileno.

La existencia de diferentes tipos de polietilenos es una consecuencia de las variaciones en el peso molecular y en el grado de ramificación y por consiguiente, en la cristalinidad, propiedades que varían según las condiciones en que se realiza la polimerización así pues, los polietilenos se dividen en los siguientes grupos:

**POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD.** PEBD o en Inglés LDPE (low density polyethylene), se polimeriza a altas presiones y a altas temperaturas presenta ramificaciones que provocan a su vez espaciamiento entre cadenas, lo que lleva a su baja densidad que va de 0.91 a 0.93 g/cc.

**POLIETILENO LINEAL DE BAJA (O MEDIA) DENSIDAD.** PELBD o en Inglés, LLDPE (linear low density PE); se obtiene realizando la

polimerización a baja presión con catalizadores tipo Ziegler. Incluye sólo copolímeros alfa-olefínicos en sus ramificaciones y su densidad varía de 0.915 a 0.94 g/cc.

**POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD.** PEAD o en Inglés HDPE (high density PE), objeto del presente estudio, es esencialmente lineal y se obtiene modificando los procesos para utilizar bajas presiones y temperaturas moderadas, su densidad varía de 0.94 a 0.97 g/cc.

También existen comercialmente el polietileno de alto peso molecular y alta densidad PEAPMAD o HMW-PE (high molecular weight PE), cuya densidad va de 0.944 a 0.958 g/cc y el polietileno de ultra alto peso molecular PEUAPM, que es un polímero de especialidad con un peso molecular cercano a diez veces aquel del PEAPMAD. Variando las condiciones en que se realiza la polimerización, es posible variar el grado de ramificación entre límites amplios y producir los diferentes tipos de polímero.

#### **1.4. Propiedades de los polietilenos en general.**

Varias propiedades físicas y mecánicas son afectadas directamente por la cristalinidad y en consecuencia, por el grado de ramificación, por ejemplo, la dureza y el punto de reblandecimiento. Algunas propiedades, como la resistencia a la tracción, la flexibilidad a temperaturas bajas y la resistencia al choque, son principalmente funciones del peso molecular medio.

Aunque de diferentes densidades, los polietilenos están entre los mas ligeros de los plásticos. En apariencia son de un color blanco translúcido. Pocos son los termoplásticos que presentan la excelente resistencia química y propiedades dieléctricas de los polietilenos. Puede tenerse una gran variedad de colores con el polietileno, ya sea precoloreándolo, si se desea matíz, o mezclado en concentrados de color o colorantes secos antes del moldeado. En comparación con otros materiales termoplásticos conocidos, los polietilenos están aproximadamente a la mitad entre los extremadamente flexibles plásticos vinílicos y los mas rígidos del poliestireno. Exhiben buenas propiedades de flujo en la fusión en un amplio rango de pesos moleculares y se prestan a producción en masa de muchos artículos por moldeado, inyección, extrusión, soplado, formación al vacío, laminado y película. Los polietilenos en general, no son notables en el soporte de cargas pesadas, sin embargo, el PEAD puede utilizarse para ciertas cargas ligeras durante períodos cortos, debido a que una pieza de polietileno que soporta cargas se deforma con relativa facilidad, generalmente se considera que ha fallado antes de que llegue al punto donde se rompa.

Todas las propiedades mecánicas del polietileno son sensibles a la historia térmica del ejemplar. Si el material se enfría rápidamente desde el estado fundido, el sólido tiene una cristalinidad menor, por consiguiente, es mas blando y mas flexible y, por lo menos al principio, es mas resistente al agrietamiento a bajas temperaturas y en presencia de líquidos

orgánicos. Por otro lado, es probable que contenga mayores tensiones internas. El enfriamiento lento partiendo del estado fundido o el recocido de la muestra, da un producto mas cristalino, mas duro y algo mas quebradizo, pero el sólido puede estar sometido a menos tensiones y es menos probable que se produzcan cambios lentos en la dimensiones al elevarse después la temperatura.

Como podía esperarse de su composición química, el polietileno tiene una conductividad eléctrica pequeña, baja permitividad, un factor de potencia bajo y una resistencia dieléctrica elevada. La permitividad es casi independiente de la frecuencia, pero el factor de potencia alcanza un valor máximo a una frecuencia de  $10^6$  ciclos (aproximadamente).

Dentro de las propiedades químicas y como podía esperarse de su estructura esencialmente parafínica, el polietileno es uno de los polímeros mas estables e inertes, es muy resistente a los ácidos y álcalis acuosos y a las soluciones salinas, sin embargo, tiene algunas reacciones que limitan sus usos y que exigen adoptar ciertas precauciones durante su tratamiento. Es muy insoluble en disolventes orgánicos a temperatura ambiente, pero aumenta su solubilidad a temperaturas elevadas, particularmente en hidrocarburos aromáticos y en ciertos compuestos clorados, tales como el tricloroetileno, tetracloruro de carbono y clorobenceno. La resistencia al agua es muy elevada.

No resiste completamente a los ácidos fuertes, particularmente a los oxidantes, como el ácido nítrico, sobre todo a temperaturas elevadas y es oxidado lentamente por el permanganato de potasio y el peróxido de hidrógeno a temperaturas elevadas. El polietileno sólido ha demostrado una resistencia notable al flúor y al ácido fluorhídrico a temperaturas ordinarias y aunque el cloro reacciona con el polietileno incluso a temperatura ambiente, el ataque se limita a la superficie.

En ausencia de oxígeno, el polietileno es estable hasta unos 290° C, entre 290° y 350°C se descompone y da polímeros de peso molecular más bajo, que son normalmente termoplásticos y ceras, pero se produce poco etileno. A temperaturas superiores a los 350 °C, se producen productos gaseosos en cantidad creciente, pero el producto principal no es etileno sino butileno.

La cinética de la degradación térmica del polietileno, es la ruptura al azar de los enlaces entre carbonos, con preferencia en los puntos de ramificación de la cadena. La oxidación térmica del polietileno es importante en estado fundido, ya que influye sobre el comportamiento de los procesos de tratamiento y en el estado sólido porque fija límites a ciertos usos. Los principales efectos de la oxidación en el polietileno son variaciones en el peso molecular que se manifiestan primero por cambios en la viscosidad y, cuando son más intensos, por el deterioro en la resistencia mecánica y variación en las propiedades eléctricas

(especialmente aumento en el factor de potencia), desarrollo de olor rancio y cambio de color a amarillo pardo y en casos extremos, a negro. Una oxidación intensa, especialmente a temperaturas elevadas, conduce a la degradación de la cadena y a la pérdida de productos volátiles como el monóxido de carbono, agua y ácidos grasos y el producto se hace quebradizo y parecido a la cera. La oxidación térmica del polietileno puede reducirse o suprimirse por algún tiempo incorporándole antioxidantes. La oxidación fotocatalizada del polietileno expuesto a la luz del Sol es un problema mas grave, ya que la protección no se consigue con tanta facilidad como en el caso de la oxidación térmica; los antioxidantes normales tienden a ser de poca utilidad y la protección mas satisfactoria se obtiene incorporando un 2% de negro de humo bien disperso en el polímero. La fotooxidación es producida por longitudes de onda inferiores a 3000 Å y los efectos generales son semejantes a los de la oxidación térmica, por lo que el polietileno no protegido no sirve para usos en los cuales está expuesto a la luz solar.

Sumarizando, de las propiedades mas notables de los polietilenos, se pueden enfatizar las siguientes: son facilmente moldeables en varios contornos y formas, tienen buenas propiedades mecánicas combinadas con resistencia, flexibilidad y tenacidad; presentan una excelente resistencia eléctrica, baja permeabilidad al vapor y la humedad, alta resistencia a la mayoría de los solventes y sustancias químicas; son inodoros, insípidos y atóxicos y tienen una buena resistencia al agua.

Tabla 1.1 Propiedades de los polietilenos			
PROPIEDAD	PEBD	PELBD	PEAD
Gravedad específica	0.91-0.93	0.915-0.94	0.94-0.97
Índice de refracción (n 25)	1.51	1.51	1.541
Resistencia a la tensión (psi)	600-2300	1900-4000	3100-5500
Elongación (%)	90-800	100-950	20-1000
Módulo de tensión (10 <sup>5</sup> psi)	0.14-0.38	0.38-0.75	0.6-1.8
Resist. al impacto (ft-lb/in)	>16	1.0-9.0	0.5-2.0
Temp. calor deflección ( F @264#)	90-105	-	110-130
Cte. dieléctrica (1000 ciclos)	2.25-2.35	2.25-2.35	2.3-2.35
Temp. max. uso ( F, sin carga)	180-212	-	175-250

Fuente: Encyclopedia of Polymer Science and  
engineering y Plastics Engineering Handbook

### 1.5. Métodos de transformación.

Las formas existentes de polietilenos incluyen compuestos que pueden ser extruídos, moldeados por inyección, por soplado, etc. Se pueden tener laminados y película, así como sistemas cargados con negro de humo (para estabilidad a la luz), asbesto (para mejorar las propiedades a altas temperaturas) y fibra de vidrio (para mejorar cualidades mecánicas). Sin embargo, cada tipo de polietileno presenta distintas características, lo que limita su procesamiento por determinados métodos de transformación de acuerdo a la facilidad o dificultad que presentan para ello, así como de acuerdo al artículo que se desee obtener. Estos procesos son:

PEBD	{ Extrusión Inyección Soplado Rotomoldeo	{ Película tubular Tubería y perfiles Recubrimiento de alambre
PELBD	{ Extrusión	{ Película tubular
PEAD	{ Extrusión Termoformado Inyección Soplado	{ Película tubular Tuberías y perfiles Película dado plano
PEAPMAD	{ Extrusión Inyección	{ Película tubular
PEUAPM	{ Compresión	{ Maquinado

### 1.6. Usos generales.

El polietileno ha encontrado una amplia aceptación en virtud de su buena resistencia química, falta de olor, atoxicidad, poca permeabilidad al vapor de agua, excelentes propiedades dieléctricas y bajo peso. Se emplea en tuberías, películas, aislamiento eléctrico, revestimientos, envases, utensilios caseros, aparatos quirúrgicos, juguetes, partes de baterías, partes de automóviles, botellas, recipientes para productos químicos, partes industriales, cajas para botellas, tambores para hidrocarburos, cuerdas, artículos tejidos con hilo de PE tales como redes, bolsas, etc. Mas adelante se verán de

modo mas detallado los usos del polietileno de alta densidad en particular.

### **1.7. Polietileno de alta densidad.**

Por definición histórica el polietileno de alta densidad (PEAD) es el producto de la polimerización del etileno con una densidad que varia entre unos 0.94 a 0.97 g/cc e incluye tanto homopolímeros de etileno, como copolímeros con alfa olefinas superiores. El también conocido como polietileno lineal (PEAD) se preparó en un principio a partir de diazometano (en los 1890's); los primeros procesos comerciales para la manufactura del PEAD fueron desarrollados en los años iniciales de la decada de los 50's, e incluyeron la polimerización catalítica del etileno con catalizadores con base de molibdeno. La producción comercial de PEAD se inició en 1956 en los Estados Unidos por la Phillips Petroleum Co. y en Alemania Federal por Hoechst AG.

En cuanto a su estructura molecular, los polietilenos lineales típicos son altamente cristalinos, conteniendo menos de una cadena lateral por cada 200 átomos de carbono en la cadena principal. El PEAD presenta una estructura con pocas ramificaciones lo cual hace que sus cadenas se acomoden en forma mas empacada y es este mismo empacamiento el que hace de el un material de mayor cristalinidad, llegando a presentar de un 70 a un 85% de cristalinidad y a consecuencia de ello producir piezas opacas.

La principal forma cristalina del PE lineal es ortorrómbica. El corte de la celda unidad del PEAD se ilustra en la figura 1.1; los parámetros de esta célula son  $a=0.74$  nm,  $b=0.493$  nm y  $c=0.254$  nm ( $3^{\text{a}}$  dimensión), donde las cadenas están alineadas en la dirección del eje  $c$ . La célula ortorrómbica es típica para la mayoría de los objetos elaborados de PEAD.

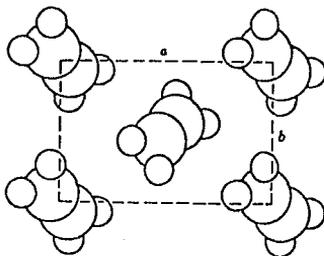


Figura 1.1 Célula unidad orto-rómbica del PEAD

(Fuente: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)

La segunda modificación cristalina es la pseudomonoclínica, con parámetros de célula unitaria de  $a=0.405$  nm y  $b=0.486$  nm, con ángulos diferentes; esta modificación generalmente se forma durante el procesamiento a bajas temperaturas i.e. estiramiento y orientación de película; esta modificación es estable sólo abajo de  $50^{\circ}\text{C}$ , utilizando temperaturas de  $80-100^{\circ}\text{C}$  se restaura la célula ortorrómbica. Otra modificación cristalina inestable del

PEAD reportada es la triclínica, con  $a=0.4285$ ,  $b=0.48$  nm y ángulos mayores que la anterior.

La unidad morfológica principal del PEAD cristalizado bajo condiciones ordinarias del fundido son las llamadas esferulitas, pequeñas esferas visibles solo por el aumento de un polarizador (1-5 micro m). Las esferulitas se forman a consecuencia de un complejo proceso de cristalización de macromoléculas. Las subunidades estructurales son "rayos", delgadas fibrillas que se reparten en todas direcciones del centro a la periferia, con frecuentes ramificaciones, llenando el cuerpo de la esferulita. Las fibrillas constan de pequeños cristales llamados laminillas (lamellae) con ejes  $c$  perpendiculares a los ejes de las fibrillas y con ejes  $b$  paralelos; esto se puede apreciar en la siguiente ilustración,

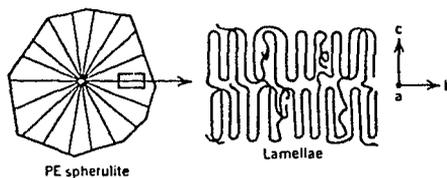


Figura 1.2 Estructura esferulítica del PEAD

(Fuente: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)

Cristalizaciones lentas de soluciones diluídas llevan a monocristales planos con forma de rombos. Aunque la longitud de éstos depende de las condiciones, típicamente tienen un espesor aproximado de 10-15 nm, aumentando con la temperatura.

Los polietilenos tienen propiedades muy semejantes, como ya se mencionó anteriormente, sin embargo, varias propiedades físicas y mecánicas son afectadas directamente por la cristalinidad y el grado de ramificación, lo que genera algunas particularidades en las propiedades del PEAD.

Debido a la alta cristalinidad del PEAD y la diferencia en el índice de refracción entre las fases cristalina y amorfa, las películas delgadas de PEAD son translúcidas, con una transparencia sustancialmente menor a la del PE de baja densidad (PEBD). Adicionalmente, la compleja estructura morfológica del PEAD, como las fronteras entre esferulitas, disminuye la transparencia. La transmisión ultravioleta del PEAD es de 230 nm. Cuando se estira, la película de PEAD adquiere una alta birefringencia, parámetro que es útil para medir la orientación.

La resistencia mecánica del PEAD es mejor que la de un PEBD y su dureza es mayor, aunque también es fácilmente rayable. Puede soportar temperaturas en uso continuo hasta de 115°C, comportándose de igual forma que un PE de baja densidad cuando se incendia. Posee muy buenas propiedades aislantes y mejora su resistencia química al poseer una estructura más cerrada.

El PEAD es ligeramente permeable a compuestos orgánicos, tanto en fase líquida como gaseosa. La permeabilidad al agua y gases inorgánicos es baja; los siguientes datos son ejemplos de permeabilidad en mol/(m·s·PPa) (si se desean estos datos en (cc.cm)/cm<sup>2</sup>·s.cmHg multiplíquese por  $3 \times 10^{-10}$ ); así pues, para el agua se tiene un valor de 6, nitrógeno 0.1, oxígeno 0.33 y dióxido de carbono 1.3 a 1 atmósfera y 25°C. A continuación se presenta una tabla de comparación de propiedades del PEAD con respecto a las de algunos plásticos de ingeniería.

Tabla 1.2 Perfil de propiedades												
	ABS	Acetal	Policloro- fluorocetileno	Polieta- fluorocetileno	Nylon	Fenoxi	Policarbonato	Polimida	Polióxido de etileno	Poliétileno alta densidad	Polipropileno	Polisulfona
Precio	O	O	-	-	-	O	-	-	+	+	-	
Procesabilidad	O	+	-	+	+	O	-	O	+	+	+	
Resistencia a la tensión	O		-	O	O	O	+	+	-	O	+	
Rigidez	O		-	O	O	O	+	O	-	O	O	
Resistencia al impacto	O	-	O	O	-	+	-	-	+	-	O	
Dureza	O	+	-	O	O	+	+	+	-	O	+	
Rango útil de temperatura	-	O	+	O	O	-	O	O	O	O	O	
Resistencia química	O	O	+	+	O	O	+	O	+	+	+	
Resistencia al clima	O	O	+	+	-	O	+	O	-	-	O	
Resistencia al agua	O	O	+	+	-	O	O	O	+	+	+	
Fiamabilidad	-	-	+	+	O	O	+	O	+	+	O	

+ sobresaliente en la propiedad indicada, O comportamiento aceptable, apropiado en la mayoría de los casos, - no es recomendable si la propiedad es trascendente en el uso deseado.

Fuente: Textbook of Polymer Science. Billmeyer.

El PEAD fundido es un fluido no Newtoniano, como todos los plásticos, su viscosidad efectiva se reduce enormemente al aumentar la velocidad de flujo; este comportamiento es típico a temperaturas de 140-200°C, mientras que a 300°C, el PEAD se comporta como fluido Newtoniano. La causa de este comportamiento es que los "espirales" de las moléculas del polímero se "desenredan" y tienen una orientación parcial en la dirección del flujo.

En lo que se refiere a especificaciones y estándares del producto, los materiales de polietileno de alta densidad se dividen en varias categorías de acuerdo con la norma ASTM D 1248-78; estas clasificaciones proporcionan juegos de materiales con propiedades uniformes para asistir tanto a proveedores como a compradores. ASTM D 1248-78 reconoce las dos características más importantes del PEAD, densidad y velocidad de flujo (flow rate, melt index). La densidad se indica por tipo y el melt index por categoría. Otras características como el color, se especifican por clase.

De acuerdo con la ASTM D 1248, el PEAD con una densidad nominal de 0.941-0.955 g/cc pertenece al tipo III y aquellos con densidad mayor a 0.96 pertenecen al tipo IV. Sin embargo, en la práctica, en ocasiones se incluyen materiales de densidad menor a 0.941 pertenecientes al tipo II, como parte de la línea de PEAD. Las cinco categorías de plásticos de PE se especifican con la velocidad de flujo nominal a 190°C y con una carga de 2160 g

(ASTM D 1238-79). Las categorías son 1, 2, 3, 4 y 5 según los siguientes valores de melt index (g/10 min), respectivamente: mayores a 25, mayores que 10 hasta 25, mayores que 1 hasta 10, mayores que 0.4 hasta 1 y hasta 0.4. Las tres clases de polietileno son A, B y C, que especifican color y cantidad y tipo de antioxidantes y otros aditivos; la clase A cubre a los PE coloreados naturalmente, la clase B incluye los polímeros coloreados blanco y negro y la clase C cubre los polímeros resistentes al clima (negros conteniendo no menos de 2% de negro de humo). Las características típicas de las resinas para película, soplado e inyección se dan en la siguiente tabla,

Propiedad	Prueba ASTM	Inyección *	Soplado **	Película **
Melt index, g/10 min	D 1238	30.0	0.35	0.2
Densidad, g/cc	D 1505	0.96	0.96	0.94
Color		natural	natural	natural
Punto de suavización, °C	D 1525	126	133	
Resistencia a tensión, MPa #	D 638	27.6	29	23
Elongación, %	D 638	15	250	400
Rigidez flexural, MPa #	D 790	1014	1006.9	
Dureza, Shore D	D 2240	67	68	
Resistencia al ambiente, stress-crack	D 1693	mala	bueno	

\* Tipo II, clase A, Categoría 2 ASTM

\*\* Tipo II, Clase a, categoría 5 ASTM

# Conversion MPa a Psi, multiplicar por 145

Fuente: Enciclopedia of

Polymer Science and Engineering

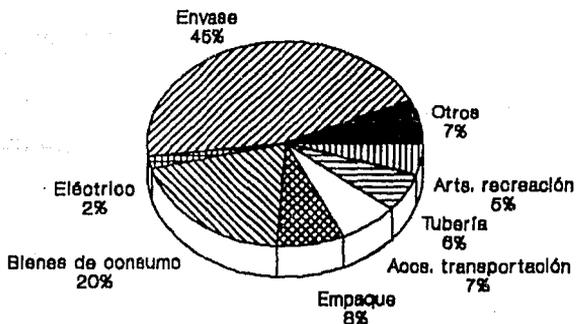
En lo concerniente a factores de salud y seguridad, se tiene que debido al comportamiento inerte y ausencia de toxicidad del

polietileno se utiliza en gran escala para empaques alimenticios y farmacológicos. Recientemente, el PEAD ha sido utilizado para dispositivos de prótesis, por ejemplo, reemplazos de articulaciones de rodilla o cadera, lo que indica la seguridad del material.

El polietileno puede presentar un riesgo de salud durante la combustión, pirólisis y termocortado, cuando se liberan humos o productos tóxicos de descomposición. se ha reportado irritación de piel, ojos y membranas mucosas durante el termocortado. Se ha encontrado que esta irritación es debida a la presencia de acroleína y formaldehído, derivados de la descomposición termooxidativa. Sin embargo, pruebas a gran escala de fuego el PE espumado ha demostrado que no representa mayor riesgo que aquel de materiales de celulosa. Estudios de mortalidad en ratas por la inhalación de productos de termodegradacion de PE a 300°C han demostrado que estos materiales son menos tóxicos que los que se desprenden de la madera, fieltro y hule.

En México, el PEAD es utilizado en el área de envases principalmente en botella para productos químicos, detergentes, limpiadores, dentro del ramo alimentario para recipientes de leche, yogurt, cremas, nieves, mantequillas, bebidas no gaseosas. Asimismo, en frascos de productos cosméticos, bidones para agua, aceite, gasolina y recipientes para pinturas. Otro de los segmentos importantes de consumo lo constituye las aplicaciones en el área de uso general principalmente doméstico, en el cual se

utiliza en botes para basura, cubetas, bandejas, platos, cubiertos desechables, entre otra infinidad de artículos. Una aplicación que ha venido creciendo en forma muy significativa es el de empaque a través de su aplicación en bolsa para transportar mercancías y sacos para comestibles. En el rubro de accesorios para transportación se considera en forma principal, cajas para transportar envases de refrescos, leche, verduras, frutas y en tarimas. Otro de los sectores aún considerado importante es el de tubería utilizada para transportar agua, gasolina y aceite. En el area de artículos de recreación se aplica para juguetes y piezas de los mismos generalmente de bajo costo y vida útil corta.



Fuente: Anuario IMPI

Gráfica 1.1 Segmentación aproximada del mercado por sectores de aplicación (Fuente: Anuario IMPI).

## **Capítulo II.**

### **Estudio de mercado**

- 2.1. Antecedentes económicos. Entorno nacional.
- 2.2. La industria petroquímica nacional y PEMEX. Análisis.
- 2.3. Situación del polietileno de alta densidad en México.
- 2.4. Situación nacional de materia prima: Etileno.
- 2.5. Situación mundial del polietileno de alta densidad.

### **2.1. Antecedentes económicos. Entorno nacional.**

Desde mediados de la década de los cincuentas hasta fines de los sesentas, la economía nacional mostró un acelerado crecimiento, estabilidad en el tipo de cambio y prácticamente ausencia del fenómeno inflacionario. Sin embargo, dicha política originó varios desequilibrios como, la situación antiexportadora, la distorsión en el mercado de capital y trabajo y el deterioro del sector agrícola motivado por la reorientación de la inversión pública hacia el sector industrial. Al pasar la década de los setentas se pretende orientar los recursos hacia los sectores menos favorecidos, tomándose entre otras medidas la de aumentar la participación del Estado en la economía y adoptar una alianza del gobierno con el sector obrero, lo cual generó por un lado, presiones para financiar su gasto y, por el otro, fuertes presiones sobre los salarios.

Durante el período de 1978 a 1981 el país tuvo un respiro debido al "boom petrolero", sin embargo, éste concluyó con la caída de los precios del hidrocarburo a nivel mundial. A partir de 1982 se manifiesta una crisis estructural cuya expresión se traduce en altos niveles de endeudamiento interno y externo, el despegue de índices inflacionarios y un proceso devaluatorio en la moneda que parece no tener fin.

La recesión del producto interno bruto (PIB) del 4.6% en 1983, se debió en gran parte a la contracción en la inversión pública (-32.5%) y del consumo (-1.3%); en 1985 nuevamente decrece la inversión pública en 4.4% y es el sector privado quien muestra un mayor dinamismo con una inversión que crece en un 13.3% y el consumo en 2.1% lo que provocó un crecimiento en el PIB en 1984 y 1985 de 3.5% y 2.5%, respectivamente. (Datos estadísticos-anuario IMPI).

Para 1986 cae el PIB en 3.7% respecto al año anterior. La balanza comercial llegó a su nivel mas bajo desde 1983, a esto contribuyó una nueva caída en el mercado petrolero originando una tendencia a la alza en la inflación. No obstante, en 1987 se logró un avance moderado del 1.7% a pesar de haber vivido el mas alto nivel inflacionario en la historia de México de 159% . En contraste, la política subvaluatoria se constituyó en el atractivo principal para los exportadores en potencia, que fué aprovechada por muchos y por primera vez, incursionaron en la aventura del mercado internacional. En junio de ese año, el desplome de la Bolsa Mexicana de Valores agravó la situación y precipitó una devaluación del 21% en el tipo de cambio peso-dólar.

A mediados de 1988, el Gobierno Federal puso en marcha la primera acción concertada entre los sectores obrero-campesino-gubernamental y empresarial a través del programa denominado Pacto de Solidaridad Económica (PSE), básicamente para enfrentar

y dar marcha atrás al proceso inflacionario. Las medidas adoptadas contemplaban entre otras, una política monetaria y fiscal restrictiva y un congelamiento general de precios. El resultado obtenido a finales de 1988 fué mas satisfactorio en el sentido de de lograr un abatimiento en la inflación colocándola en el nivel de 51.7%. No obstante que en dicho año se logró detener la carrera inflacionaria con una moderada recesión económica, también repercutió en un costo social en términos de la profunda contracción en la demanda interna como producto de la pérdida en el poder adquisitivo del salario, pues mientras el incremento en los precios al productor fue de 37.7%, el índice a los precios al consumidor final creció en 51.6% , cuando los salarios mínimos únicamente se aumentaron un 23.6% . De esta manera el resultado fué una disminución en el volumen de ventas al menudeo de 30% respecto a 1987. (Cifras IMPI).

La renovación del compromiso de todos los sectores sociales y productivos del país al iniciarse el actual sexenio, concertados en el Pacto de Estabilidad y Crecimiento Económico (PECE) con las metas bien definidas, consolidar el proceso de estabilización y reiniciar el crecimiento sostenido, así como sus etapas de ampliación, han contribuido a los resultados reflejados en 1989. Durante ese año el crecimiento económico fue del orden de 2.9% , con una tasa de inflación del 19% . Este crecimiento fué debido al aumento del consumo y la inversión privada de 6 y 5% , respectivamente y fué restringido por el consumo e inversión

pública las cuales descendieron 0.6 y 3.6% debido al ajuste en el gasto y en obras públicas. (Cifras IMPI).

Por otra parte, el crecimiento económico no ha podido llegar a niveles superiores entre otras razones por la restricción en el control de precios, lo cual limita los márgenes de utilidad y la posibilidad de realizar inversiones a niveles adecuados, que compensen la caída importante de la inversión pública, ocurrida en años anteriores.

La política aplicada por el gobierno durante 1990 continúa en la línea del año anterior, realizando algunos ajustes importantes en materia económica como, mayor autorización de incrementos en precios, el aumento en impuestos y servicios, la disminución en el desliz de la paridad peso-dólar y tasas de interés relativamente bajas para ahorros a corto plazo y altas para largo plazo. Estas medidas entre otras han contribuido a financiar el déficit en cuenta corriente del gobierno, pero han originado presiones importantes que llevan al país a finales del año a una tasa inflacionaria del 28 al 32% (datos IMPI). Por otra parte, el hecho de disminuir en forma considerable las tasas de interés actuales ha contribuido en una baja en la inversión privada hacia fuentes productivas. De este modo se tiene un incremento en el PIB para 1990 del 4.4% y se estima un 3.6% para 1991, según el informe anual del Banco de México.

Otro de los aspectos importantes que modificarán las perspectivas productivas del país es el comercio exterior. Por un lado el sostenimiento relativo en la paridad peso-dólar ha originado un bajo beneficio hacia las empresas exportadoras y por el contrario, se ha favorecido la importación desmedida de productos, perjudicando en cierta medida a prácticamente todo el sector industrial. Además, nuestro país continúa preparándose para la integración en un bloque económico formal junto con Estados Unidos y Canadá; esta situación traerá como consecuencia en el plazo inmediato una competencia no muy satisfactoria para México, sin embargo, a mediano plazo la inversión de capitales extranjeros con la implícita transferencia de tecnologías y el aprovechamiento de la mano de obra interna, acelerará el desarrollo tecnológico, industrial y económico del país.

## **2.2. La industria petroquímica nacional y PEMEX. Análisis.**

La industria petroquímica nacional surge el 13 de enero de 1960, cuando el Gobierno Federal define la rectoría del Estado en materia de petroquímica a través de reservar a la nación en esa época 16 productos petroquímicos cuya elaboración estaría a cargo de la empresa paraestatal Petróleos Mexicanos (PEMEX). En su lapso de vida ha sido evidente el progreso de la industria petrolera. El descubrimiento de 12 nuevos yacimientos petrolíferos durante 1989 permitió incorporar volúmenes adicionales de reservas que compensaron parcialmente la producción de hidrocarburos obtenida durante el mismo período. Así, las

reservas probadas de hidrocarburos al 1o. de enero de 1990 se establecen en 66,450 millones de barriles. La producción de crudos en 1989 fué de 920 millones de barriles, lo que representaría que siguiendo este ritmo de explotación y con las reservas probadas actuales un lapso de disponibilidad de aproximadamente 72 años. (Cifras IMPI).

El decreto del 15 de agosto de 1989 establece 20 petroquímicos como básicos, por lo que sólo podrán ser elaborados por la nación, por conducto de PEMEX o empresas subsidiarias de dicha institución o asociadas a la misma, creadas por el estado, en los que no podrán tener participación de ninguna especie los particulares. Así mismo, en esta reclasificación, se asignan 66 petroquímicos como secundarios que requerirán permiso para su elaboración. Los productos petroquímicos que no se incluyen en dicha resolución, podrán ser elaborados indistintamente por el sector público o privado, sin requerir autorización alguna por parte de la Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal (SEMIP).

De este modo, Petróleos Mexicanos cuenta con una capacidad instalada de petroquímicos básicos del orden de 10.8 millones de toneladas-año y aproximadamente 2.4 millones de secundarios. La producción de básicos se incrementó en 7.1% de 1988 a 1989, mientras que los secundarios elaborados por PEMEX lo hicieron al 18.2%. Por su parte el aprovechamiento de la capacidad en 1989

fué mayor para los básicos 92.1% contra 79.5% en las plantas de petroquímicos secundarios. (Cifras IMPI).

Tabla 2.1 Industria Petroquímica PEMEX 1989 (miles de toneladas)				
Petroquímica	1988		1989	
	Básica	Secundaria	Básica	Secundaria
Capacidad	10,235.4	2,277.5	10,762.3	2,437.1
Producción	9,244.6	1,638.2	9,908.0	1,936.4
Importación	28.3	6.1	13.4	2.5
Exportación	514.1	3.1	391.7	58.6
Consumo aparente	8,758.8	1,641.2	9,529.7	1,880.3
Ventas internas	2,950.6	1,107.0	3,014.4	1,182.8

Fuente: Anuario IMPI

Los productos petroquímicos secundarios requerirán entonces de un permiso otorgado por la Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal, previa opinión de la Comisión Petroquímica Mexicana (CPM). El PEAD es uno de los productos que cambió de básico a secundario y el desarrollo o asimilación de nuevas tecnologías permitirá buscar la eficiencia productiva. Los estudios de demanda interna, precios y tamaño de planta, permitirán conocer cuáles son las oportunidades para competir en el mercado.

#### PERMISO PARA ELABORAR PRODUCTOS PETROQUIMICOS SECUNDARIOS.

Su fundamento legal es el Reglamento de la Ley Reglamentaria del Artículo 27 Constitucional en el Ramo del Petróleo en Materia

de Petroquímica. Los solicitantes pueden ser, personas físicas o morales.

La solicitud para elaboración de petroquímicos secundarios debe presentarse ante la CPM e incluir la siguiente información:

(1) Estudio del producto y subproducto , (2) Tecnología (las disponibles, selección de la tecnología, rendimientos, calidad, protección ambiental y seguridad industrial), (3) Mercado (consumo interno, proyección de la demanda interna, exportación y producción del producto para los próximos cinco años, proporcionando los criterios empleados para estimar consumos futuros y capacidad seleccionada de planta), (4) Estudio de la localización de la planta en proyecto (localidad y municipio: nombre del parque o zona industrial y elementos de juicio para determinar la ubicación), (5) Inversiones necesarias (la total proyectada, desglosada en moneda nacional y extranjera, programa tentativo de construcción y aplicación de la inversión, capital de trabajo), (6) Costos (materias primas, catalizadores, servicios auxiliares, mano de obra y supervisión, mantenimiento, otros fijos, depreciación y amortización, gastos de administración, venta y distribución, pago de regalías, licencias y otros costo financiero), (7) Rentabilidad esperada de la inversión (estados financieros proforma y principales índices de rentabilidad) (8) Empleo (número de personal nuevo desglosado) y (9) Aspectos financieros (monto del capital social, principales accionistas, aportación y nacionalidad, financiamiento de la

inversión, balance de divisas y presentar acta constitutiva de la empresa).

#### SECTOR PLASTICOS.

Actualmente Petróleos Mexicanos participa como proveedor del sector fabricante de resinas sintéticas, como es el caso del tolueno y óxido de propileno. Otros productos son las resinas sintéticas, a través de los monómeros y la participación directa se realiza por el abastecimiento de los polietilenos de alta y baja densidad.

Status	Básica	Secundaria	Total
Construcción	1,668.2	311.6	1,979.8
Ingeniería	450.0	269.6	719.6
Planeación	1,575.9	135.0	1,710.9
Total	3,694.1	716.2	4,410.3

Fuente: Anuario IMPI

En el cuadro anterior se observa la tendencia de PEMEX a enfocar sus planes de inversión a la petroquímica básica y a la conclusión de los proyectos de petroquímica secundaria. La capacidad productiva nacional de petroquímicos básicos y secundarios a cargo de Petróleos Mexicanos ha sido insuficiente para cubrir los requerimientos de la demanda interna y la del sector de resinas sintéticas y transformación de plásticos no es

la excepción. En general, la exportación de petroquímicos por parte de PEMEX no ha sido significativa.

De entre los petroquímicos de mayor impacto en la demanda con destino directo al sector plásticos se encuentran el PEBD, cloruro de vinilo, estireno y PEAD. Durante el período 1980-1989 el incremento en la demanda interna de el incremento en la deman fue del 116% para el cloruro de vinilo, 136% para el PEAD, 83% para el estireno y 48% de crecimiento para el PEBD; sin embargo, durante el último año destacan por su crecimiento el estireno, PEAD y con un aumento menor el cloruro de vinilo. (cifras IMPI).

**Tabla 2.3 Petroquímicos Vinculados al Sector Plásticos (%)**

Petroquímico	Autosuficiencia del Consumo Nacional			Aprovechamiento de Capacidad Instalada		
	1980	1988	1989	1980	1987	1989
Acetaldehído	48.0	71.2	72.2	33.3	109.7	111.8
Acrilonitrilo	79.4	47.3	60.3	73.0	78.4	68.5
Butadieno	25.8	10.7	18.0	30.9	38.2	38.2
Cloruro de vinilo	42.6	57.6	60.6	90.0	77.8	97.0
Cumeno	---	96.0	94.3	---	95.0	125.0
Estireno	30.7	79.5	64.9	103.3	67.2	66.7
Metanol	100.0	97.6	96.7	101.2	111.0	120.9
PEAD(1)	83.8	51.9	51.4	67.0	76.0	97.0
PEBD	41.1	95.2	100.0	92.9	81.1	100.3
Tolueno	77.3	100.0	100.0	123.0	67.3	74.0

Autosuficiencia consumo interno=producción\*100/consumo nacional

Aprovechamiento consumo interno=producción\*100/capacidad instalada

(1) se calculó aprovechamiento la capacidad existente antes de diciembre 1989.

Fuente: Anuario IMPI

**Tabla 2.4 Plantas Petroquímicas en Operación  
Etileno y Polietilenos a 1990**

Localización	Planta	Producto	Cap. nominal (TON/año)	Año en que inició
La Cangrejera, Ver.	PE alta presión	PEBD tren I	80,000	1984
		tren II	80,000	1985
		tren III	80,000	1986
	Etileno	Etileno	500,000	1982
Morelos, Ver.	Etileno	Etileno	500,000	1989
	PE baja presión	PEAD tren I	50,000	1989
		tren II	50,000	1990
Pajaritos, Ver.	Etileno I	Etileno	*1	1967
	Etileno II	Etileno	182,000	1972
Poza Rica, Ver.	Etileno	Etileno	182,000	1978
	PE alta presión	PEBD	51,000	1971
	PE baja presión	PEAD	100,000	1978
Reynosa, Tamps.	Etileno	Etileno	27,210	1966
	PE alta presión	PEBD	18,000	1966

\*1 Fuera de operación desde el 24 de febrero de 1990 por incosteabilidad, en adaptación para producción de MTBE.

Fuente: Memorias PEMEX 1990

ANÁLISIS. (Fuente: MIQ).

En términos de mercadotecnia puede considerarse que PEMEX al ser el único productor de petroquímicos básicos, es un monopolio del Estado. Los petroquímicos secundarios ocupan en su mayoría los demás eslabones en la cadena productiva de petroquímicos, no son reservados a uso exclusivo del Estado, pero si quedan

limitados a un registro de solicitud de producción ante el Estado a través de la Comisión Petroquímica Mexicana.

#### PODER DE NEGOCIACION DEL PROVEEDOR.

##### Ventajas.

- Hay un proveedor único a nivel nacional, PEMEX, llevando un liderazgo definitivo en precios, calidades, condiciones y disponibilidad del producto.
- Es una empresa paraestatal descentralizada, sigue las políticas establecidas por el gobierno.
- No está obligado a competir con productos sustitutos, vende a diversos sectores de consumo y no a uno en particular.
- Sus productos son extremadamente importantes para el éxito del proceso de producción y producto terminado (intermedios) de sus clientes.
- Sus productos tienen alta diferenciación con el exterior en cuanto a precio, se encuentran por debajo del costo de importación.

##### Desventajas.

- No cuenta con un canal propio de distribución, depende de los intermediarios.
- Su personal administrativo no es fijo, cambia con los períodos presidenciales.
- Depende de financiamientos externos para incrementar capacidades y terminar plantas en construcción.

- Tiene un elevado pasivo con entidades del exterior, y es aún mayor con entidades del interior.

#### Conclusión.

Las ventajas pesan sin comparación sobre las desventajas, por lo que PEMEX, el proveedor, tiene el poder dentro del juego de la industria petroquímica.

#### PODER NEGOCIADOR DEL COMPRADOR.

##### Ventajas.

- El comprador enfrenta bajos costos por cambiar de proveedor, no estando amarrado a uno solo.

- Devengan buenas utilidades, por lo que a pesar de ser sensibles al precio, no les afecta un incremento considerable por importación de materia prima.

##### Desventajas.

- Los petroquímicos representan una fracción importante de los costos del comprador, son muy sensibles a cambios de precios.

- Los petroquímicos son poco diferenciados y los proveedores alternativos son pocos, no hay manera de que el comprador enfrente a los proveedores.

- Su producto terminado depende en un alto nivel de la calidad de los productos y servicios ofrecidos por el proveedor, son muy sensibles a la calidad.

- No tienen información total de sus proveedores, tienen poca ventaja negociadora.

## Conclusión.

Las desventajas pesan sobre las ventajas por lo que los compradores están bajo el poder de su proveedor dentro de la industria petroquímica.

### 2.3. Situación del polietileno de alta densidad en México

#### CAPACIDAD INSTALADA , PRODUCCION Y CONSUMO.

Actualmente la fabricación del PEAD en México, es realizada sólo por Petróleos Mexicanos que hasta 1985, también importaba las resinas faltantes para cubrir la demanda nacional. Con la nueva reclasificación de productos petroquímicos (Decreto del 15 de agosto de 1989), cualquier empresa, previo permiso de la Secretaría de Energía Minas e Industria Paraestatal (SEMIP), podrá fabricar dicho polímero. En la actualidad el PEAD se fabrica en dos plantas, una se encuentra ubicada en Poza Rica, Veracruz (Complejo Escolín) con una capacidad nominal de 100,000 toneladas anuales y que entró en operación en 1978; la otra se encuentra también en Veracruz (Complejo Morelos) con una capacidad nominal de 100,000 toneladas anuales, entrando en operación en 1989.

Al 30 de abril de 1992, la SEMIP no ha reportado ningún permiso petroquímico estatal o privado, para la manufactura de PEAD. (ANIQ 1992).

La producción de PEAD desde 1979, no ha sido suficiente para abastecer la demanda del mercado interno, teniendo que recurrir a las importaciones para satisfacer el déficit existente. La producción ha ido en aumento desde que se inició hasta 1983. En 1984 hubo un descenso en la fabricación del 7.19%. En 1985 la producción decreció en 11.1% con respecto a 1984, pero volvió a incrementarse en años subsecuentes.

Actualmente existe una gran demanda de PEAD, el consumo estimado es de 258,500 toneladas para fines de 1990, por lo cual la capacidad de PEMEX es insuficiente como lo ha sido hasta ahora, aunque las plantas trabajaran al 100% de su capacidad, pero si se trabaja al 80% la producción es sólo de 160,000 toneladas, lo que deja un grave déficit con respecto al consumo. (MIQ).

El consumo no ha variado de manera uniforme, mostrando principalmente incrementos, debido a la gran variedad de aplicaciones que se tienen.

Año	Capacidad Instalada	Producción	Consumo Aparente	Variación Consumo %
1981	100.00	78.06	96.75	4.1
1982	100.00	78.33	104.07	7.6
1983	100.00	82.20	145.93	40.2
1984	100.00	76.29	116.38	(20.2)
1985	100.00	67.81	115.22	(0.99)
1986	100.00	69.07	141.52	22.8
1987	100.00	75.99	134.74	(4.8)
1988	100.00	81.72	157.82	17.1
1989	150.00	97.13	209.17	32.5
1990	200.00	175.67	226.49	8.3

Fuentes: Anuario IMPI, SRI International Petrochemicals,  
MIQ feb. 1991 y Anuario ANIQ 1992

#### COMERCIO EXTERIOR.

Las importaciones de PEAD registran una tendencia de aumento sostenido, dado que el consumo se ha identificado y diversificado en el país y la producción nacional es insuficiente. En 1978 el volumen adquirido en el exterior representó el 94% de la demanda interna (IMPI). Durante el período de 1979 a 1982 las importaciones de PEAD representaron el 23% de la demanda interna, mientras que en el lapso de 1983 a 1987 se incrementó en un 43% (MIQ). En 1986 la importación fue del 54% debido a que en ese año todavía no entraba en operación la planta del complejo Morelos.

En la actualidad se continúa con las importaciones debido a la falta de capacidad de las plantas, la del Complejo Escolín trabaja a un 80% de su capacidad promedio y la del Complejo Morelos, como entró recientemente en operación, tampoco opera a su máxima capacidad (MIQ).

Se cuenta con un sinnúmero de empresas importadoras-distribuidoras, dentro de las que cabe mencionar a Dow Química Mexicana, S.A. , Grupo Plástico Nova, S.A. de C.V. , Pellets Distribuidora Técnica de Plásticos, S.A. , Phillips Química S.A. de C.V. , Polian, S.A. y Química Hoechst de México, S.A. de C.V.

El rubro de exportaciones ha sido poco importante; se reportan volúmenes enviados al exterior básicamente en 1985, 1987, 1988, 1989 y 1990, como se ilustra en la siguiente tabla.

Año	Importación	Exportación	Balanza
1981	18.69		(18.69)
1982	25.74		(25.74)
1983	63.73		(63.73)
1984	40.09		(40.09)
1985	48.55	1.14	(47.41)
1986	72.45		(75.45)
1987	68.35	9.6	(58.75)
1988	76.59	0.49	(76.1)
1989	112.42	0.38	(112.04)
1990	105.72	54.9	(50.82)

Fuentes: Anuario IMPI , SRI International Petrochemicals  
MIQ feb. 1991 y Anuario ANIQ 1992.

## PRECIOS.

Los precios que a continuación se reportan no representan el valor de la transacción actual debido a que las operaciones comerciales dependen de la calidad del producto, el volumen de consumo y el punto de entrega; el tipo de cambio estimado para febrero de 1991 era de 2,956 pesos por dólar norteamericano, venta banco controlado.

Año	Pesos/Kg	Dólares/Kg
1985	169.4	0.659
1986	309.0	0.505
1987	701.5	0.568
1988	1577.8	0.692
1989	2142.0	0.802
1990	1900.0	0.671

Fuentes: Anuario IMPI y SRI International  
World Petrochemicals

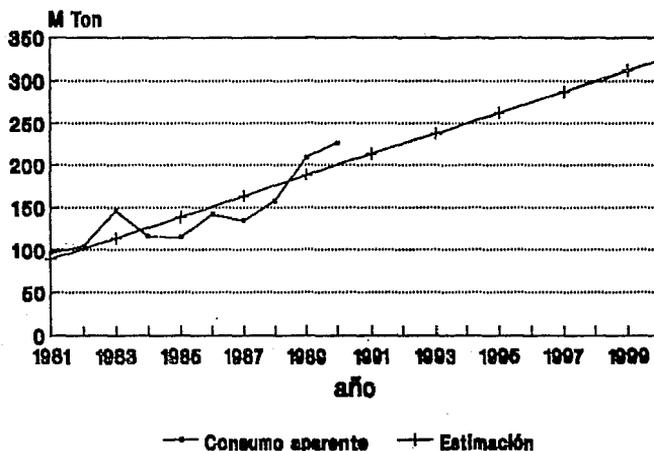
En lo que se refiere al comercio exterior, se presentarán a continuación los gráficos que señalan la situación internacional de compraventa en lo referente a precios (Gáfica 2.2).

## PROYECTOS Y PERSPECTIVAS.

Como se indicó anteriormente, la capacidad instalada por PEMEX no será suficiente para suministrar el total de la demanda interna, que se estima se incremente y para lo cual se requerirá continuar con altos volúmenes de importación.

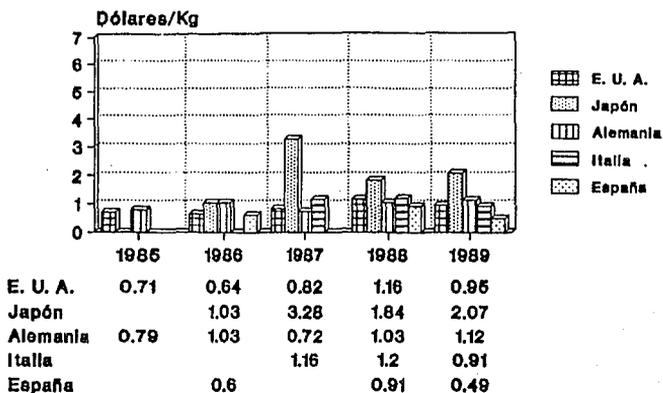
Para analizar esta tendencia, se calculó una estimación de la demanda via consumo aparente, obteniéndose los siguientes resultados:

## Gráfica 2.1 Perspectivas Estimación del consumo

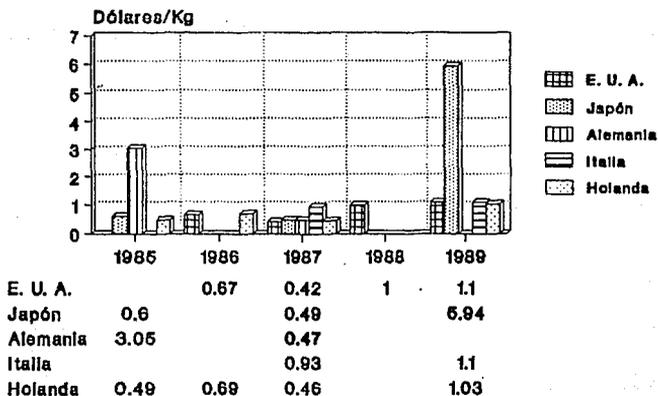


Se presentan los cálculos para la estimación en el apéndice.

## Grafica 2.2 Precios PEAD Comercio Exterior.Importaciones.



## Comercio Exterior.Exportaciones.



Fuente: BRI Internacional Petroquímica

#### 2.4. Situación nacional de materia prima: Etileno.

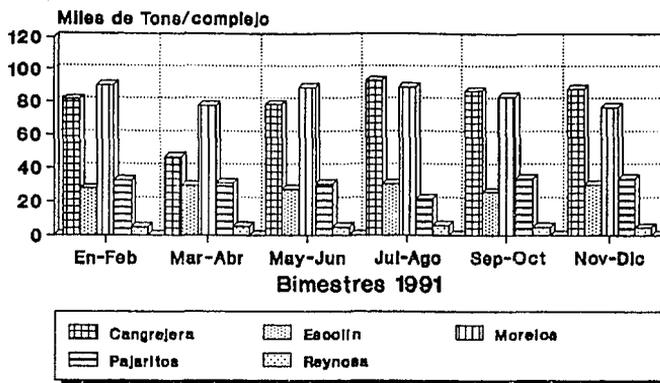
El polietileno es el primer miembro de la serie de las olefinas o alquenos, que a causa de su doble enlace reacciona fácilmente y se polimeriza; de este modo constituye el material de partida para la síntesis de plásticos (como los polietilenos, estireno, etc.), fibras químicas, materia prima para agentes de lavado, alcoholes, glicoles, óxido de etileno y sus derivados.

Siendo el etileno un petroquímico primario, su producción compete de modo exclusivo a PEMEX, por lo que a continuación se presenta la situación nacional del etileno referida a datos de PEMEX.

Año	Producción Ton/año	Variación (%)	Exportación Ton/año	Variación (%)	Importación Ton/año
1985	670,273		66,566.3		-----
1986	767,188	14.46	26,014.0	(60.92)	-----
1987	804,358	4.84	3,674.0	(85.87)	-----
1988	915,730	13.85	58,863.0	1502.15	-----
1989	1,187,674	29.70	80,123.0	36.117	-----
1990	1,369,844	15.34	171,093	113.538	-----
1991	1,364,740	(0.37)	151,153	(11.65)	-----

Fuente: Memorias PEMEX e investigación directa

## Grafica 2.3 Etileno PRODUCCION 1991



Fuente: Investigación directa (PEMEX)

Insumos	Toneladas
Acetaldehído Cangrejera	75,037
Acetaldehído pajaritos	36,544
Acetaldehído morelos	82,918
Derivados clorados Pajaritos	56,825
Oxido de etileno Cangrejera	84,726
Oxido de etileno Pajaritos	34,612
Oxido de etileno Morelos	163,630
PEAD Escolín	101,530
PEAD Morelos	121,763
PEBD Cangrejera	270,485
PEBD Escolín	63,946
PEBD Reynosa	29,877
Estireno Cangrejera	42,244
Envíos a Minatitlán	6,875
Percloro etileno	2,924
Refr. Cangrejera	3,420
Refr. Morelos	1,251
Refr. Pajaritos	1,694
Ventas	16,461
Exportaciones	151,093

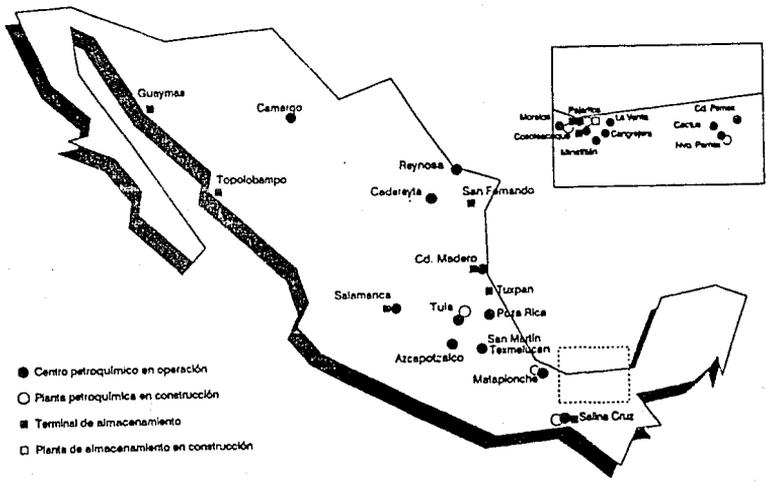
Fuente: Investigación directa (PEMEX)

Terminal	Producto	Cap. nominal (TON)
Pajaritos, Ver.	Etileno	12,000
Tuxpan, Ver.	Etileno	4,000

Fuente: Memorias PEMEX 1990

Localización	Planta	Cap. nominal (Ton/año)	Observaciones
<b>1. Plantas</b>			
Nuevo PEMEX, Tab.	Etileno	500,000	En planeación
<b>2. Terminales de almacenamiento y embarques marítimos</b>			
Dos Bocas, Tab.	Etileno	8,000	En planeación
Pajaritos, Ver.	Etileno	8,000	En ingeniería

Fuente: Memorias PEMEX 1990





## 2.5. Situación mundial del polietileno de alta densidad.

### CAPACIDAD INSTALADA Y PRODUCCION.

La capacidad total instalada a nivel mundial es de 13.2 millones de toneladas, correspondiendo el 36% a EU, el 27% a Europa Occidental y 10% a Japón. El 84% de esa capacidad se encuentra bien definida como plantas de PEAD y el 16% restante se obtiene de plantas de producción conjunta de PEAD y PELBD (IMPI).

La demanda se ha incrementado durante los últimos dos años, a una tasa promedio anual del 7.2% en Canadá, 8.6% en EU, 5% en Japón y 9% en Europa occidental (MIQ). El aprovechamiento de la capacidad instalada a nivel mundial fué del orden del 86% en promedio en 1989 (IMPI).

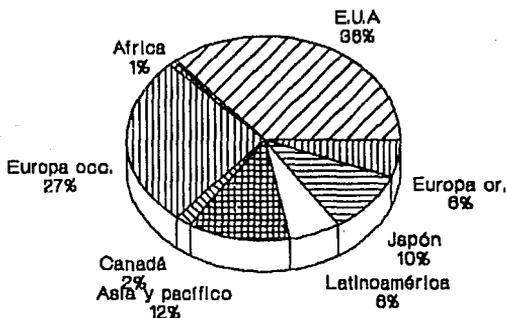
**Tabla 2.13 Capacidad Instalada y  
Producción Mundial: PEAD ( Miles de Toneladas)**

	Actual					Proyección			
	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1995	2000
Capacidad									
PEAD	8146.0	8420.0	9326.0	10059.0	10337.0	11643.0	12685.0	14742.0	16391.0
PEAD/PLBD	3291.0	3524.0	3779.0	4269.0	4800.0	5725.0	7009.0	8900.0	10654.0
Producción									
PEAD	7787.4	8566.2	9622.8	10741.6	10670.9	11299.4	12172.9	14776.3	16715.1

Fuente: SRI International Petrochemicals

En la siguiente gráfica se indica la distribución geográfica de la capacidad productiva en el mundo.

## Gráfica 2.4 PEAD 1989 Dist. Mundial de Cap. Instalada

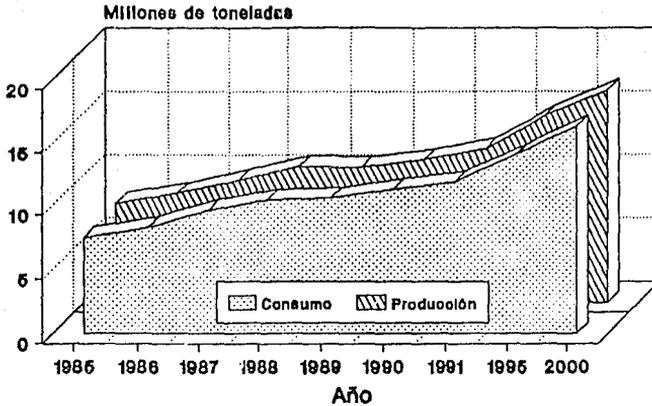


Fuente: Anuario IMPI.

### CONSUMO APARENTE.

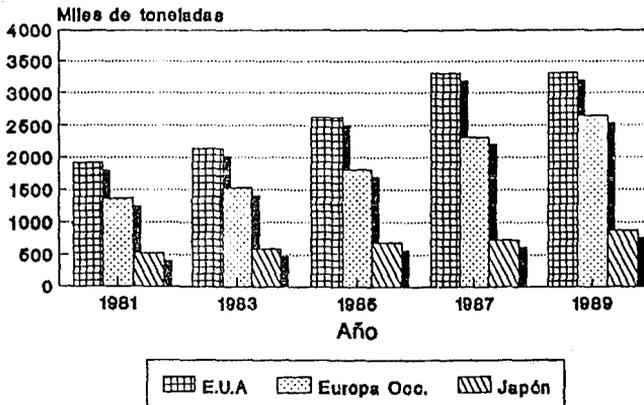
Los altos índices de crecimiento mostrados por el PEAD durante el período de 1985 a 1987 disminuyeron drásticamente en los últimos dos años pasando de 9.5 a 10.5 millones de toneladas de 1987 a 1989 con un crecimiento mundial en el consumo del 5% anual.

## Gráfica 2.5 Situación Mundial del PEAD



Fuente: SRI International Petrochemicals

## Gráfica 2.6 PEAD Consumo Aparente



Fuente: Anuario IMPI

Estados Unidos, Europa Occidental y Japón representan a 1990 el 66% del consumo mundial (6.9 millones de toneladas). El crecimiento del consumo en Estados Unidos durante el período 1985-1989 fué de 6% anual, en Japón 6.7% y Europa Occidental con 9.8% . Los países con mayor consumo en Europa Occidental son Alemania, Italia, Reino Unido, Francia y España (IMPI).

Tabla 2.14 Consumo Mundial (Miles de Toneladas)

	Actual					Proyección			
	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1995	2000
Consumo PEAD	7498.9	8307.3	9641.5	10452.4	10593.3	11293.3	11911.2	14136.6	16362.5

Fuente: SRI International Petrochemicals

#### SEGMENTACION DEL CONSUMO.

Los principales sectores de consumo del PEAD a nivel mundial son envase y empaque 65%, construcción 8%, bienes de consumo doméstico 7%, artículos de recreación y juguetes 4% y automotriz 2% (tanques para gasolina, recipientes para agua del sistema de enfriamiento y limpiaparabrisas, etc.) (IMPI).

El PEAD ha ido aumentando sus mercados en Europa Occidental principalmente en tubería y película, pasando del 17.3% en 1981 al 24.1% en 1987. En Japón la aplicación del PEAD en película pasó del 25.2% en 1981 al 41.1% en 1987. Por otra parte, el

procesamiento del polímero por soplado e inyección disminuyeron del 20.2% al 17.5% y del 23% al 15.51% respectivamente durante el mismo período (MIQ).

	Actual					Proyección		
	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1995	2000
Soplado	2432.6	2783.8	2989.0	3024.4	3071.6	3279.9	3848.5	4536.1
Fibras	242.4	279.7	299.0	321.2	353.3	382.9	485.9	569.3
Lámina y película	1199.8	1441.6	1587.4	1718.1	1877.9	1999.8	2555.0	3048.3
Inyección	1826.1	2055.1	2111.5	2007.4	2133.2	2236.3	2646.7	2997.5
Tubería y conduit	488.6	612.6	628.2	660.2	702.1	750.8	870.2	970.0
Alambre y cable	102.8	90.6	113.9	126.2	140.6	147.2	167.9	183.9
Flat yarn		56.0	64.0	74.0	83.0	90.0	110.0	115.0
Otros	896.0	919.6	994.4	1016.8	1068.6	1057.3	1119.4	1171.4

Fuente: SRI International Petrochemicals

#### EMPRESAS PRODUCTORAS.

La empresa productora de PEAD con mayor capacidad instalada en el mundo es Quantum, USI DIV.

En estados Unidos la mayor parte de la planta productiva de esta resina corresponde a las empresas: Quantum, Oxychem, Soltex y Union Carbide. La segunda empresa productora de PEAD hasta octubre de 1989 en los Estados Unidos fué Phillips 66 Co., sin embargo, el incendio ocurrido en su planta localizada en Pasadena, Texas, destruyó 680,000 toneladas de capacidad.

Por su parte en Europa Occidental el 73% de la capacidad corresponde a ocho empresas, siendo las cinco mas importantes

Hoechst, Petrofina, Neste, Enichem y Solvay. Los países con mayor capacidad de PEAD dentro de esta región son Alemania, Bélgica, Italia, España y Francia.

Con respecto a la capacidad en el resto del mundo destacan Japón , China y Rusia (Datos empresas productoras: Anuario IMPI).

### **Capítulo III.**

#### **Procesos de fabricación.**

- 3.1. Generalidades.
- 3.2. Clasificación de los procesos de producción del PEAD.
- 3.3. Catalizadores.
- 3.4. Distribución de tecnología a nivel mundial. Principales productores.
- 3.5. Principales licenciadores de las tecnologías mas importantes.
- 3.6. Características principales de algunos de los procesos mas importantes.
- 3.7. México. Procesos de producción y distribución geográfica del consumo.

### 3.1. Generalidades.

Al iniciar la sección que trata sobre los procesos de polimerización del PEAD, cabe hacer una breve revisión sobre la producción de los polietilenos en general.

El polietileno de baja densidad (PEBD) convencional es producido por una polimerización por radicales libres utilizando etileno de alta pureza bajo presión. Mientras el PEBD disponible es principalmente un homopolímero, se pueden obtener copolímeros con acetato de vinilo, acrilato de etilo o ácido acrílico que presentan mejoras en propiedades como claridad, flexibilidad y resistencia al impacto.

El polietileno de alta densidad (PEAD) es un polímero lineal con una cristalinidad mucho mayor que el PEBD y es por lo tanto un plástico mas duro y rígido. El PEAD es producido por la polimerización a bajas presiones de etileno de alta pureza en presencia de catalizadores de metales de transición. Aunque la mayor parte de las resinas de PEAD producidas son homopolímeros, los copolímeros que contienen pequeñas cantidades de 1-hexano, 1-buteno o propileno no son descomunales.

El surgimiento del polietileno lineal de baja densidad (PELBD) cambió la forma de los mercados de polietileno en general; estas resinas son típicamente copolímeros (con otras

olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>) producidas a baja presión con catalizadores tipo Ziegler. Los productos elaborados de PELBD son mas resistentes y rígidos que los elaborados de PEBD, además, no sólo se mejoran las propiedades físicas, sino que la economía del proceso para la resina de PELBD es muy atractiva. La capacidad para producir PELBD está interrelacionada con aquella para otros tipos de polietileno, ya que las unidades que producen PELBD también pueden producir PEBD y PEAD, dependiendo de la tecnología en particular que se utilice.

### **3.2. Clasificación de los procesos de producción del PEAD.**

Las resinas de polietileno de alta densidad se producen por la polimerización a baja presión (100-1,500 psi) de etileno a unos 85-150 grados centígrados utilizando catalizadores iónicos. Estos catalizadores son aquellos basados en compuestos complejos de cromo impregnados o combinados químicamente con un soporte de alumina o sílica con un tamaño de partícula y forma específica, o bien, aquellos basados en compuestos complejos de titanio unidos químicamente a un soporte sólido de magnesio. También existen muchos catalizadores híbridos que contienen tanto compuestos de cromo como de titanio (mas adelante se verá el tema de estos catalizadores con mayor detalle).

Numerosas compañías han desarrollado procesos propios para la producción de PEAD. Estos procesos pueden clasificarse en tres grupos básicos de acuerdo a sus condiciones de reacción, que a su vez se pueden dividir en dos o tres subgrupos de acuerdo con la configuración de sus reacciones. De este modo las tecnologías disponibles para manufactura de PEAD son solución, suspensión (slurry) y polimerización en fase gaseosa.

Dado que la viscosidad aumenta rápidamente con el peso molecular, la polimerización en solución es empleada principalmente para polietileno de bajo peso molecular. La polimerización en suspensión es el método mas antiguo y mas utilizado por la madurez de la ingeniería del proceso y por su flexibilidad. Esta tecnología es la única capaz de producir un rango completo de grados de PEAD, desde ceras de bajo peso molecular hasta PE de ultra alto peso molecular (PEUAPM). La polimerización en fase gaseosa es la tecnología mas reciente y su uso va en aumento dado a los bajos requerimientos en inversión y gastos de operación. Las plantas conocidas como "swing" (que pasa por la serie completa) utilizan reactores de PEAD para producir una nueva generación de baja densidad (PELBD), lo que en ocasiones complica la estimación de la capacidad de planta de PEAD.

### A. Proceso de polimerización en fase gaseosa.

Como ya se comentó, esta tecnología es la más reciente y avanzada para manufactura de PEAD, fue introducido por Union Carbide en 1968 en sus instalaciones de Seadrift, Texas. Otras firmas han desarrollado sus tecnologías, entre las más notables se cuentan la de Naphtachimie, una subsidiaria de Rhone-Poulenc, así como las de British Petroleum y Amoco. La tecnología en fase gaseosa es flexible en cuanto a que puede emplear diferentes sistemas de catalización capaces de obtener la polimerización del etileno a presiones relativamente bajas. En esta tecnología se utilizan catalizadores sólidos para la polimerización o la copolimerización con comonomeros ligeros en fase gas. El sistema es agitado por dispositivos mecánicos, como tornillos o paletas horizontales, o por una corriente gaseosa de etileno que fluidiza el lecho de partículas de PE. De este modo, el etileno es polimerizado directamente a un polímero sólido en dos subgrupos de reactores: (a) Reactores de lecho fluidizado, como los de Unipol TM y BP Chimie y (b) Reactores de lecho agitado, como los de BASF.

### B. Proceso de polimerización en suspensión (slurry).

Proceso en el cual el catalizador y las partículas de polímero son suspendidas en un solvente inerte (hidrocarburo ligero o pesado) que termina con una polimerización en

Figura 3.1 Clasificación de los Principales Procesos de Polimerización del PEAD.

Fase gaseosa	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Reactores de lecho fluidizado</li> <li>* Reactores de lecho agitado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Union carbide</li> <li>BP Química</li> <li>BASF</li> <li>Amoco</li> </ul>
Suspensión	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Reactores de tanque agitado</li> <li>* "Continous path pipe loop reactor" con diluyente de isobutano</li> <li>* "Continuous path pipe loop reactor" usando un C<sub>6</sub> o diluyente mas pesado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Hoechst</li> <li>Asahi</li> <li>Mitsubishi</li> <li>Phillips</li> <li>Solvay</li> </ul>
Solución	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Reactores de presión mediana (102 atm)</li> <li>* Reactores enfriados de baja presión (34 atm)</li> <li>* Reactores adiabáticos de baja presión</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Du Pont Canada</li> <li>Dow</li> <li>DSM (Stamicarbon)</li> </ul>

suspensión. Históricamente, fué el primer método utilizado de modo comercial para polimerización de etileno utilizando los catalizadores Ziegler originales. Hoy en día, este método utiliza catalizadores de alta actividad (basados en titanio o cromo), que eliminan la necesidad de retirar las cenizas del producto. Así pues, el etileno es polimerizado para formar partículas de polímero sólido suspendidas en un diluyente de hidrocarburos en tres subgrupos de reactores: (a) Reactor de tanque agitado, como los de Hoechst y Asahi, (b) "Continuous path pipe loop" reactors utilizando un diluyente de isobutano, como el proceso en forma de partícula de Phillips y (c) "Continuous path pipe loop reactors utilizando un diluyente de  $C_6$  o mas pesado, como los de Solvay.

### C. Proceso de polimerización en solución.

En estos procesos el etileno disuelto es polimerizado para formar un polímero que es a su vez silubilizado en el medio de reacción (típicamente ciclohexano o un hidrocarburo parafínico), con tres subgrupos de reactores: (a) Reactores de presión mediana (102 atm.), como los de Du Pont Canada, (b) Reactores enfriados de baja presión (34 atm), como los de Dow y (c) Reactores adiabáticos de baja presión, como los de DSM. En polimerizaciones sobre los 120-130 grados centígrados, el polietileno formado se vuelve soluble en el medio de hidrocarburo. Las ventajas de este proceso son

reactores relativamente pequeños (cortos tiempos de residencia) y un fácil control de las propiedades del polímero. La polimerización en solución es utilizada principalmente para PEAD de bajo peso molecular y PEBD.

Todos los tipos básicos de procesos y configuraciones de los reactores son económicamente competitivos y están en operación comercial. Sin embargo, no todos compiten directamente dado que cada proceso tiene un rango de grados de producto característico para el que funciona mejor. Teóricamente, tanto los catalizadores basados en titanio como los basados en cromo podrían ser usados en todos los tipos de procesos; sin embargo, los productores individuales tienden a utilizar un sólo tipo de catalizador en cada línea de producción. El proceso en suspensión con tanque agitado y el Phillips loop reactor (suspensión) son dominantes en el suministro mundial de PEAD. El proceso Phillips es dominante en los Estados Unidos, mientras que el de tanque agitado es dominante en Japón y Europa Occidental (Fuente: SRI International Petrochemicals).

### **3.3. Catalizadores.**

En la actualidad, como ya se había mencionado, se utilizan principalmente dos clases de catalizadores para la manufactura de PEAD: aquellos basados

en óxido de cromo por ejemplo, los catalizadores de Phillips y aquellos basados en sistemas Ziegler-Natta. Otros catalizadores basados en otros metales de transición son conocidos, incluyendo titanio, vanadio, cromo, cobalto, níquel, zirconio, rutenio, etc. , incluso lantánidos y actínidos, aunque no tengan importancia comercial (1).

#### A. Catalizadores basados en óxido de cromo.

Los catalizadores de óxido de cromo son los sistemas de catalizadores basados en óxidos que son mas activos. En su presencia, el etileno polimeriza rápidamente para formar PEAD de alto peso molecular. Todos los catalizadores de óxido de cromo están basados en Cr(IV). Los mejores soportes son de sílica o aluminio silicatos con un bajo contenido de alúmina . Otros incluyen óxidos de Ti, Zr, Ge y Th, asi como  $AlPO_4$ . Un rasgo importante de los soportes es una baja resistencia mecánica para permitir la ruptura de partículas del catalizador durante la polimerización. Se prefieren soportes porosos con áreas específicas de superficie mayores que  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  y volumen de poro mayor que  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Se cree que los sitios activos del catalizador son enlaces cromo-carbono presentes en la superficie.

El peso molecular del polietileno se controla de manera efectiva con la temperatura. La temperatura de polimerización es inversamente proporcional al peso molecular del

polietileno. Este peso molecular es influenciado fuertemente por el soporte y la activación del catalizador. Por ejemplo, la introducción de titanio resulta en un aumento sustancial del melt index. Los catalizadores para PEAD de bajo peso molecular se preparan por una activación en dos pasos: (a) calentamiento inicial en una mezcla de nitrógeno y monóxido de carbono, de carbono, (b) seguido de una oxidación parcial a 500°C por 15-30 min (2 y 3).

#### B. Catalizadores Ziegler-Natta.

La segunda clase de catalizadores esta basada en derivados de metales de transición en conjunción con compuestos organometálicos. El primer catalizador de éste tipo, una combinación de  $TiCl_4$  y  $(C_2H_5)_2AlCl$ , fué desarrollado para la polimerización del etileno por Ziegler y colaboradores en los primeros años de la década de los 50's (4). Posteriormente, una amplia variedad de catalizadores del mismo tipo general, basados en compuestos de titanio y vanadio y apropiados para polimerización estereoespecífica de olefinas, fueron desarrollados por Natta. Tradicionalmente, estos catalizadores se clasifican como Ziegler-Natta (1).

Aunque cualquier catalizador Ziegler-Natta es capaz de polimerizar etileno, algunos son específicamente diseñados con éste propósito. Catalizadores solubles son típicamente

preparados de un compuesto de metal de transición y un compuesto organometálico, por ejemplo, cloruro de bis(ciclopentadienil) titanio dicloruro-dietilaluminio, tetraalcaloides-alquilaluminios de titanio y acetilacetonato-trialquil-aluminio de vanadio. La interacción de estos componentes en solución reduce las especies de metal de transición que quedan solubles en los hidrocarburos (aromáticos o alcanos), produciendo catalizadores homogéneos clásicos. Estos catalizadores son capaces de polimerizar etileno de  $-20$  a  $+50^{\circ}\text{C}$ . Estan, sin embargo, en desuso a nivel comercial por la superioridad de los sistemas heterogéneos.

Los catalizadores pseudo-homogéneos son solubles en solventes inertes, pero sus productos de reacción son insolubles. Los mas importantes de estos son  $\text{TiCl}_4$ - $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ ,  $\text{TiCl}_4$ - $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Al}$ ,  $\text{VCl}_4$ - $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$  y  $\text{VOCl}_3$ - $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ . El catalizador  $\text{TiCl}_4$ - $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  tuvo una enorme aplicación comercial (catalizador de Ziegler) a finales de los 50's y principios de los 60's, pero fué reemplazado gradualmente por los sistemas heterogéneos.

Los catalizadores heterogéneos están comprendidos por compuestos sólidos de metal de transición en combinación con compuestos organometálicos, incluyendo numerosos compuestos de metales de transición soportados. Como ejemplo se tiene el  $\gamma\text{-TiCl}_3 \cdot 0.33 \text{ AlCl}_3$ - $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ . Hoy en día, se prefieren los sistemas heterogéneos.

El PEAD típico obtenido por catalizador Ziegler-Natta es de alto peso molecular que no es adecuado para procesamiento por las técnicas usuales; para bajar el peso molecular, se emplea comunmente hidrógeno en cantidades correspondientes a 50% de etileno, dependiendo de las propiedades específicas de PEAD deseadas.

### C. Otros catalizadores.

Recientemente, los catalizadores basados en elementos de las tierras raras han adquirido atención para la polimerización de olefinas y dienos, incluyendo etileno (5). Muchos de estos catalizadores están siendo investigados, por ejemplo, cloruro de neodimio en conjunción con compuestos organometálicos.

#### **3.4. Distribución de tecnología a nivel mundial. Principales productores.**

A continuación se presenta an forma de tabla, las principales empresas productoras de PEAD a nivel mundial.

<b>Tabla 3.1 Principales empresas productoras de PEAD en el mundo a 1990</b>	
<b>Compañía</b>	<b>Capacidad MTon/año</b>
Usi*	1210
Dow*	870
Oxy	775
Complejos estatales Rusia*	704
Soltex	694
Union Carbide*	578
Hoechst	558
Exxon*	474
Phillips	432
Mobil*	431
EniChem*	400
BP Chemicals*	390
Neste	300
Korea Petrochemical	270
Chevron	261
Solvay	245
Du Pont*	225
Petrochim	225
Row	215
Complejos estatales Rumanía	210
Repsol Química	205
Sowa Denko*	202
Mitsui Petrochemical	200
PEMEX	200
DSM*	200
Idemitsu Chemical*	161
Formosa Plastics	144
Nisseki	130
Polisur*	120
Nova Plastics	120
Asahi Chemical	105

\* Capacidad conjunta PEAD/PELBD

- No se consideran para datos de capacidad la posesión de licencias.

Fuente: SRI International Petrochemicals

### 3.5. Principales licenciadores de las tecnologías mas importantes.

Son muchas las compañías que producen el PEAD en el mundo, no asi el número de estas que posee tecnología propia; asi pues dentro de cada tipo de proceso se encuentra un número de compañías licenciadoras que venden su tecnología a otras. De este modo, se verán a continuación quienes son algunos de los licenciadores mas importantes y se pondrán algunos ejemplos de las compañías que tienen dichas licencias.

- Phillips Petroleum Co.

Soltex (Texas), Allied chemical Corp. (L.A.), National Petroleum Co. (Tx.), Chemplex Co. (Iowa), Gulf Oil Corp. (Tx.), Haldia Petrochemi Co. Ltd. (India), Hyundai Petrochemi Co. Ltd. (Korea).

- British Petroleum Chemicals Ltd. (BP Chimie).

USI (E.U.A.), Chevron Chemical Co. (Tx.), Indian Petrochemicals Co. Ltd. (India), Lanzhou Petrochemical Co. (China), Panjin Petrochemical Co. (China), Thai Polyethylene Co. (Tailandia), NPC (Irán).

- Hoechst AG.

Polisul Petroquímica SA (Brasil), Natl Petrochemi Co.  
(Irán).

- Union Carbide Chemicals and Plastics Co.

Petromont Inc. (Quebec).

- Du Pont Canada.

Reliace Ind. Ltd. (India), EniChem (Italia), Yukong  
(Korea), Fushun (China), Politeno (Brasil).

- DSM (Stamicarbon).

Formosa Plastics Corp. (Taiwan).

- Mitsui Petrochemical.

Exxon Chemi Americas (Tx.), DMP Minerzloel Petrochemie  
(alemania occ.), Petkim Petrokimya Holding (Turquía).

- Nissan Chemi.

Oxy Chem (E.U.A.).

- Solvay.

Soltex Polymer Corp.

- Asahi Chemical.

Petróleos Mexicanos (México).

### 3.6. Características principales de algunos de los procesos mas importantes.

#### PROCESO DE PHILLIPS PETROLEUM CO.

Es un proceso de presión relativamente baja para la producción continua de polietileno a partir de etileno de alta pureza. Un catalizador sólido se introduce continuamente al reactor junto con el solvente y, en caso de que se utilice, un comonomero de olefina alfa; el reactor se encuentra a una presión total de 30 atm con un tiempo de residencia de 0.5 a 1.5 horas. El producto es extraído del reactor y separado del solvente por medio de una vaporización

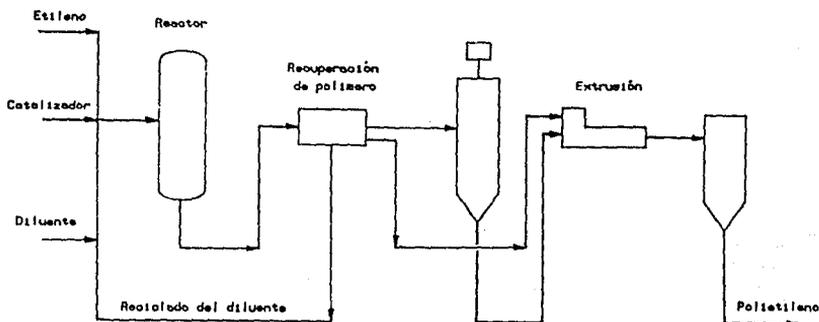


Figura 3.2 Proceso Phillips (Fuente: Hydrocarbon Processing, Noviembre de 1983).

de donde este último es reciclado. El polímero en forma de polvo es secado y alimentado al equipo de extrusión donde es pelletizado con aditivos seleccionados. La conversión en éste proceso es muy alta (95-98%), eliminándose así la recuperación de etileno. Este proceso es fácil de operar con un alto factor de servicio; además el producto que se obtiene abarca un amplio rango de densidades, desde 0.93 hasta 0.96 gm/cc cubriendo todas las aplicaciones del mercado.

#### PROCESO DE BRITISH PETROLEUM CHEMICALS LTD.

Es un proceso para producir polietileno de alta, media y baja densidad a partir de etileno y comonomero en fase gaseosa utilizando catalizadores tipo Ziegler de alta eficiencia. En este proceso, el etileno es (co)polimerizado al reaccionar con las partículas de catalizador en un reactor de lecho fluidizado a 60-100°C bajo una presión de 15 a 30 atm. Las crecientes partículas de polímero son mantenidas en condiciones fluidizadas dentro del reactor por una corriente gaseosa de etileno y otras olefinas para la producción del copolímero e hidrógeno para control del peso molecular del polímero. La corriente gaseosa que abandona la parte superior del reactor es enfriado en un intercambiador de calor para eliminar el calor de reacción y después es reciclado con un compresor. Los gránulos de polietileno abandonan el reactor en forma de polvo y son separados del gas residual asociado en un paso simple de desgasificación; después es transportado

neumáticamente a almacenamiento, donde se le incorporan los aditivos y opcionalmente se pelletiza, sin necesidad de mayor proceso de purificación. Los catalizadores utilizados en este proceso están diseñados para asegurar la homogeneidad en el lecho así como el control de temperatura; de este modo, no hay formación de puntos calientes evitando fusión del polímero y fallas en el reactor. El producto que se obtiene es un polietileno cuya densidad va de 0.916 a 0.965 y melt index de 0.05 a 100, con la propiedad de no presentar aspecto de gel, importante característica de terminado.

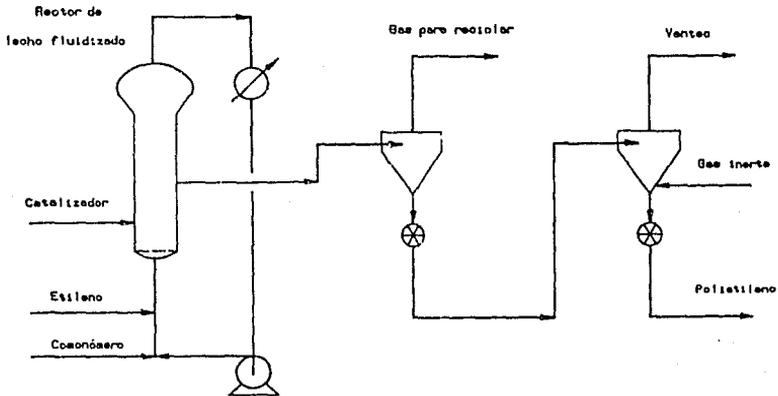


Figura 3.3 Proceso de BP Chimie (Fuente: Hydrocarbon Processing, Noviembre de 1989).

PROCESO DE MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD.

Esta es un proceso para la producción de polietileno de alta y media densidad, a partir de la polimerización de etileno a baja presión en presencia de un solvente de hidrocarburo. El etileno (o mezcla de etileno con comonómero) es polimerizado en presencia del solvente a una presión menor de 10 atm y una temperatura entre 60 y 90 °C. La suspensión del polímero descargada del reactor es enviada a una centrifugadora después de haberse separado del

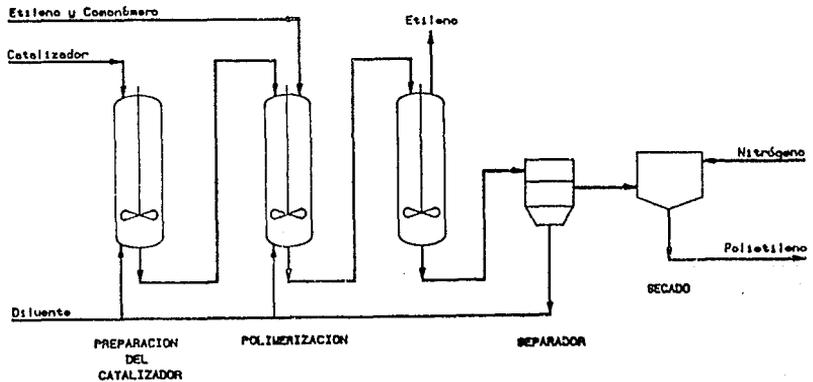


Figura 3.4 Proceso Mitsubishi (Fuente: Hydrocarbon Processing, Noviembre de 1983).

etileno residual; El polímero y el solvente son separados entonces por centrifugación después el polímero se lleva a un

secador. El solvente recuperado se alimenta directamente al reactor; no es necesario retirar las cenizas dado las propiedades del catalizador. La distribución del peso molecular puede aumentarse controlando las condiciones de polimerización; además, si se ajusta la cantidad de comonomero y la concentración de hidrógeno, se puede obtener un amplio rango de polietilenos, desde mediana a alta densidad y desde alto grado de flujo a ultra alto peso molecular.

#### PROCESO DE HOECHST AG.

Es un proceso para la manufactura de pellets de polietileno de alta densidad a baja presión a partir de etileno. El etileno, además de pequeñas cantidades opcionales de comonomeros se alimenta continuamente, junto con componentes catalizadores y solvente (hexano), a un reactor grande de polimerización que está normalmente a una temperatura de 80 a 90°C y a una presión menor a 10 atm; la suspensión es transferida a un reactor mas pequeño para post-polimerización, después de lo cual la carga total es separada por centrifugación en una corriente líquida (que se regresa al reactor inicial) y polímero sólido; el polímero mojado se separa con vapor del solvente, se seca y pelletiza; el hexano obtenido se purifica y recicla. Este esquema utiliza un catalizador soportado de alta actividad basado en titanio por lo que no se requiere retirar las cenizas del polímero.

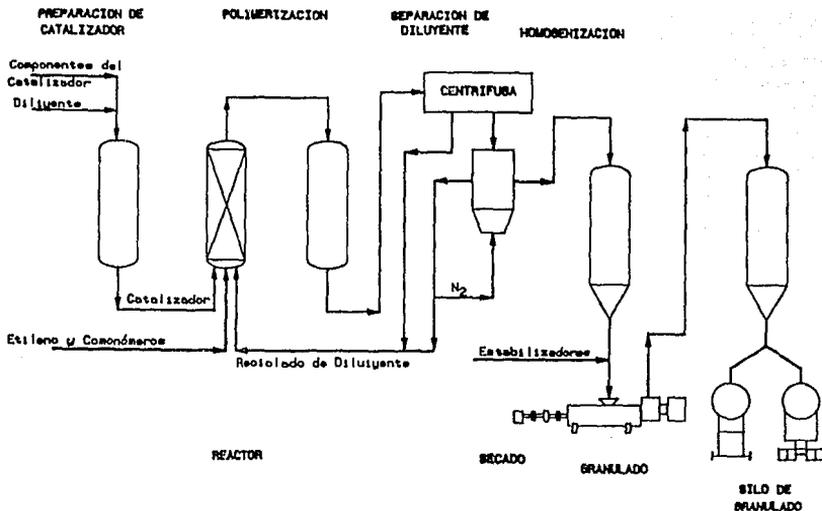


Figura 3.5 Proceso Hoechst (Fuente: Hydrocarbon Processing, Noviembre de 1989).

Como es usual, el peso molecular es controlado por adición de hidrógeno durante la polimerización.

#### PROCESO DE UNION CARBIDE CHEMICALS AND PLASTICS.

Este proceso tiene su aplicación en la producción de PELBD y PEAD utilizando un método de fase gaseosa y baja presión de Unipol. El etileno gaseoso, comonomero y catalizadores se alimentan al reactor que contiene un lecho fluidizado de crecientes partículas de polímero operando a unas 20 atm y aproximadamente 100°C; un compresor convencional de una etapa

circula el gas de reacción que fluidiza el lecho de proporcionando materia prima y removiendo el calor de reacción; el gas que circula se enfría en un cambiador de calor. El producto fluye de modo intermitente a tanques de descarga donde el gas residual es separado del producto; los

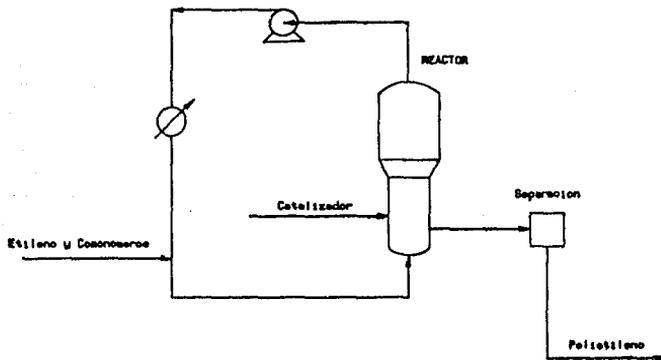


Figura 3.6 Proceso de Union Carbide (Fuente: Hydrocarbon Processing, Marzo de 1991 y Encyclopedia of Polymer Science and Engineering).

hidrocarburos restantes son removidos purgando con nitrógeno. Posteriormente, el producto granular es pelletizado en un sistema de baja energía. La densidad del polímero es fácilmente controlada desde 0.915 a 0.97 g/cm, con una posible variación en el melt index de 0.1 a 200 o superiores. La naturaleza simple y directa de este método resulta en

bajos niveles de contaminación ambiental, minimiza el riesgo potencial de fuegos y explosiones y hace del proceso fácil de operar y mantener.

PROCESO DE DUTCH STATE MINES (DSM). STAMICARBON.

En el llamado proceso compacto de DSM, el etileno es comprimido y enviado a un absorbedor junto con olefinas alfa y comonómeros, si se desea. La mezcla se disuelve entonces en un solvente alifático a temperatura ambiente y a presión superior a la atmosférica, entonces se enfría la corriente absorbida a  $-4^{\circ}\text{C}$  y llevada al reactor de polimerización. Mientras tanto, los ingredientes del catalizador se disuelven

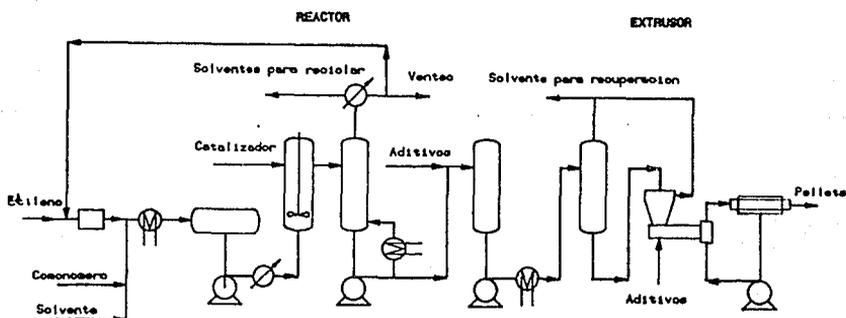


Figura 3.7 Proceso compacto de DSM (Fuente: Hydrocarbon Processing, Febrero de 1974).

en nafta y se llevan al reactor; el catalizador se forma in situ. La polimerización ocurre bajo condiciones adiabáticas. El líquido que sale del reactor se lleva a un tanque vaporizador, donde se separan por la parte superior el etileno y el comonomero que no reaccionó, esta corriente se licúa, separa y recicla; la parte líquida de la vaporización que contiene por lo menos 30% en peso de polímero, se calienta y envía a otro vaporizador y de ahí a una tolva; el solvente de residuo se separa, purifica y recicla. El fundido de polímero puro fluye de la tolva a una extrusora para ser pelletizado. El rendimiento de este proceso base etileno es de un 98% y el producto obtenido tiene una densidad que va de 0.93 a 0.966 con un melt index de 0.2 a 35 y una distribución de peso molecular de estrecha a amplia, según se desee.

#### PROCESO DE DU PONT.

En este proceso, el etileno, ciclohexano (solvente), componentes catalizadores e hidrógeno son alimentados continuamente a un reactor a una presión de 80 atm; la reacción procede a 150°C por 2 a 5 minutos de residencia cuidando la viscosidad para evitar problemas de mezclado que ocasionen bajos rendimientos. La solución de polímero caliente es descargada del reactor a un tanque donde se vaporiza la mayor parte del solvente que se recicla; el resto

del solvente se elimina durante la pelletización en una extrusora desvolatilizadora. Se emplea un catalizador de tres componentes; tetracloruro de titanio, oxitricloruro de vanadio y tributilaluminio.

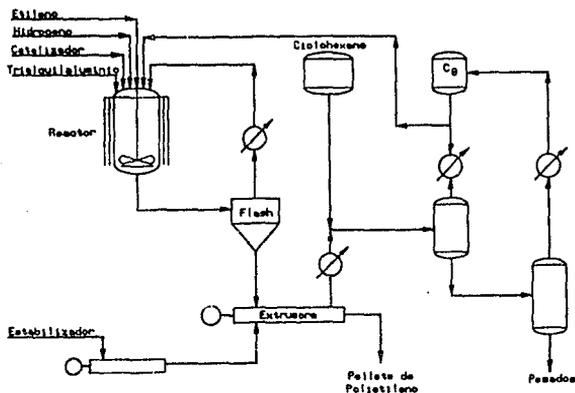


Figura 3.8 Proceso Du Pont (fuente: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering).

#### PROCESO DE AMOCO.

Este proceso utiliza un reactor horizontal de lecho agitado, que tiene compartimentos cilíndricos agitados por cuchillas internas de baja velocidad. Los compartimentos individuales contienen un lecho subfluidizado mantenido por la introducción de gases (etileno, hidrógeno y comonomero), y reciben el catalizador en cada sección. El reactor se opera a

70-80°C y 20 atm, la concentración de hidrógeno varía de 5 a 55%. El polímero avanza de compartimento en compartimento mientras que el lecho aumenta y es finalmente descargado al final del reactor por una serie de válvulas, los vapores son separados y reciclados.

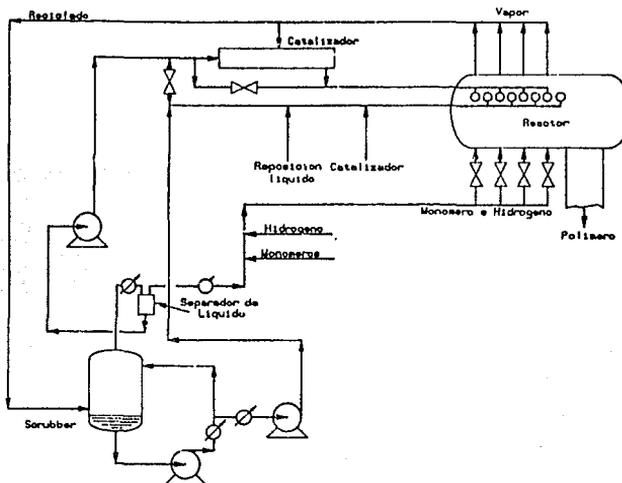


Figura 3.9 Proceso de Amoco (Fuente: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering).

### 3.7. México. Procesos de producción y distribución geográfica del consumo.

Como se vió en el capítulo anterior, la fabricación de PEAD en México es realizada por PEMEX en dos plantas, una se encuentra ubicada en Poza Rica, Veracruz (Complejo Escolín) y

la otra que se encuentra también en Veracruz pero en el Complejo Morelos.

Cada una de estas plantas tiene una capacidad instalada de 100 mil toneladas por año de diferentes resinas de PEAD, empleando etileno como materia prima. Su tecnología es licenciada por la compañía japonesa Asahi Chemical Industry Co. y fueron construídas por Petróleos Mexicanos.

#### Descripción general del proceso.

El etileno de carga al reactor continuo de agitación, es mezclado en un solvente soporte con un comonomero y un catalizador de tipo Ziegler. El producto de reacción es purificado a través de digestores, mezcladoras y asentadores, utilizando metanol y una solución caústica. El polímero virgen obtenido en esta sección de polimerización es en forma de polvo fino, que una vez separado se pasa a un secador centrífugo y homogeneiza con aditivos que mejoran sus propiedades físicas, de facilidad de procesamiento y estabilidad. Se extruye y es cortado en forma de gránulos, y posteriormente se envía para su clasificación al área de silos y formulaciones.

Para ilustrar lo anterior, se presenta a continuación un diagrama del proceso de la planta de PEAD en el complejo Escolín.

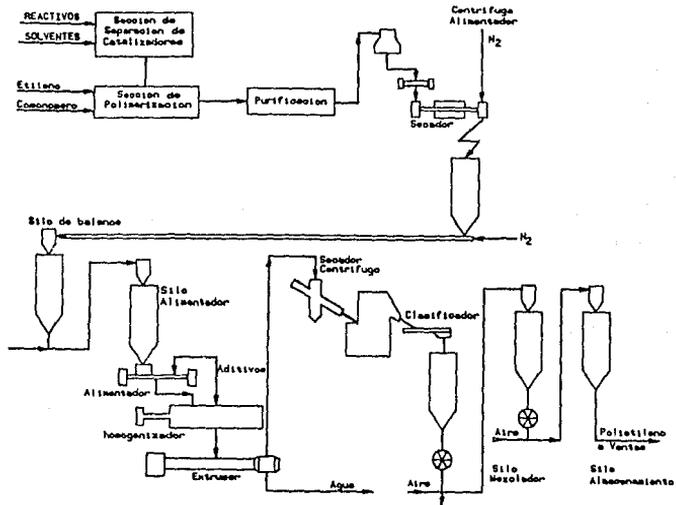


Figura 3.10 Planta de PEAD, complejo escolín. Incluye silos y formulaciones (Fuente: Complejo Escolín, IMP 1987).

#### DISTRIBUCION GEOGRAFICA DEL CONSUMO.

Como podría esperarse, la mayor parte de las empresas transformadoras de PEAD se encuentran en los principales Estados de la República Mexicana. Algunas empresas usuarias de este tipo de material se han integrado para contar con la suficiente seguridad en el abastecimiento, aunado a la cada vez mayor incidencia del factor costo por fletes.

Al igual que en la mayoría de las resinas en gran consumo se da en el Distrito Federal, Estado de México, Nuevo León y Jalisco. A continuación se indica en un mapa, la distribución aproximada del consumo de Polietileno de Alta Densidad.

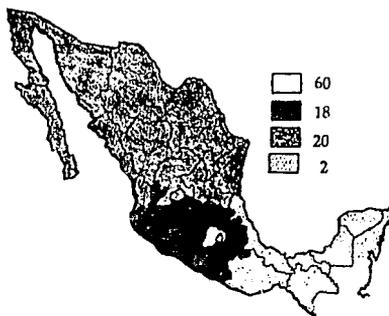


Figura 3.11 PEAD. Distribución geográfica del consumo en México 1989 (Fuente: Anuario del IMPI).

## **Capítulo IV.**

### **Selección del sistema mas adecuado.**

- 4.1. Alternativas de producción. Procesos preferidos.
- 4.2. Criterios de selección.
- 4.3. Comparación de las alternativas de producción y selección.
- 4.4. Descripción del proceso elegido.
- 4.5. Diagrama de flujo.
- 4.6. Capacidad sugerida. Consideraciones.

#### **4.1. Alternativas de producción. Procesos preferidos.**

De acuerdo a los procesos comentados en los capítulos anteriores, se consideró que los procesos mas viables para fabricar el polietileno de alta densidad en México son los procesos de Union Carbide (fase gaseosa), Asahi (suspensión) y Du Pont Canada (solución).

El proceso de Union Carbide se consideró como importante dado su flexibilidad de producto, no sólo dentro del ramo de fase gas, sino sobre muchas de las alternativas.

Dentro de los procesos en suspensión, se eligió revisar el de Asahi por ser el que utiliza Petróleos Mexicanos para la producción nacional, pero además de tener un rango limitado de densidad de producto, no es un proceso popular a nivel mundial y no se dispone de suficiente información incluso dentro del propio PEMEX. Entre los procesos en suspensión, se pudo haber considerado el proceso de Phillips Petroleum; sin embargo, éste método de producción ha dejado ya de ser líder por toda la problemática originada con la explosión que tuvo en uno de sus complejos y que dejó una honda huella en la industria mundial; además se consideró conveniente revisar la información que se tuviera del proceso que utiliza PEMEX.

Es importante considerar la factibilidad de obtener la licencia para poder utilizar una tecnología, así como el

soporte del licenciador para el diseño, operación, mantenimiento y entrenamiento, por mencionar sólo unos aspectos de esta operación. Analizando ahora un poco el rubro de los procesos en solución, vemos que los procesos de Dow y Stamicarbon son destacados, sin embargo, el proceso de Dow no está disponible para licencia. El proceso de Du Pont Canada, además de estar disponible y proporcionar soporte, cuenta con rangos de producto, control de propiedades, costos de inversión y velocidad de transición que lo hacen un candidato idóneo sobre los demás productores de procesos en solución.

#### **4.2. Criterios de selección.**

Se efectuará un análisis entre los procesos seleccionados como preferidos Union Carbide (UCC), Asahi y Du Pont Canada (DOC). Para la selección, lo ideal sería contar con información sobre rendimiento, pureza de producto, condiciones de operación, complejidad del proceso, confinabilidad del sistema (en cuanto a emisiones), rango de propiedades de producto, tiempos de residencia en reactor y de proceso, comonomeros utilizados, control de peso molecular, costos de producción (materiales y proceso), factibilidad a la transferencia de tecnología, adaptabilidad a los cambios del mercado, seguridad, soporte del licenciador y separación del producto.

Desgraciadamente, dadas las condiciones tan competitivas de la industria, la disponibilidad de información toma una posición importante como criterio de selección y la protección a la información confidencial se convierte en un factor limitante para el presente estudio. Por lo anterior, se hará el análisis utilizando únicamente la información que se pudo obtener y dentro de esta, que se puede publicar.

#### **4.3. Comparación de las alternativas de producción y selección.**

En lo que respecta a rendimiento, el proceso de Union Carbide (UCC) posee una conversión baja (6 a 8% cada paso por el reactor), lo que implica el uso de grandes compresores para circular la mezcla a través de la cama de catalizador en una base de repetición; primero se tiene que cargar el reactor vacío con varias toneladas de polímero en polvo para mantener la circulación de etileno por la cama fluidizada, permitiendo la acumulación en el fondo. El proceso de Du Pont (DOC) posee una alta eficiencia, aproximadamente 95% en un solo paso, lo que ayuda a evitar una reacción fuera de control.

Acerca de la pureza del producto se sabe que el proceso de UCC sufre de contaminación de pequeñas partículas provenientes del medio de soporte de la cama de catalizador; estas partículas provocan hundimientos en la película

conocidos como "ojos de pez". Como el proceso de DOC no utiliza "camas" para el catalizador, no se tiene este problema, por lo que el producto es apreciado por su carencia de geles y "ojos de pez".

En cuanto a condiciones de operación, se conoce que las temperaturas aproximadas de reacción son: UCC 100 °C, DOC 150-300 °C y Asahi 83°C. En cuanto a presiones: UCC 20 atm y DOC 80 atm.

Referente a la complejidad del proceso, se tiene que UCC posee una reacción sencilla pero que puede salir de control con facilidad, dado que la reacción es muy exotérmica; esto provoca que el proceso no pueda ser operado sin una computadora sofisticada que necesita de un modelo para ajustar las concentraciones de etileno, hidrógeno y nitrógeno para evitar que la temperatura se dispare; otro problema es que el proceso se demora dado el bajo rango de conversión. En caso de requerirse un paro de proceso, se necesitan de 24 a 36 horas para reiniciar la producción. En el proceso de DOC se tiene que atender varios controles de respuesta rápida para que el operador sepa inmediatamente lo que sucede; el proceso puede ajustarse continuamente, incluso se puede parar en caso necesario (si el operador no entiende como hacer alguna corrección) y volverse a arrancar en un periodo de 20 a 30 minutos; la reacción usando esta tecnología se lleva a

cabo en un medio de ciclohexano que actúa como absovedor de calor por lo que no se requiere de enfriamiento. En el proceso de Asahi se debe tener mucho cuidado con la materia prima de los catalizadores dado que pueden reaccionar fácilmente con agua y oxígeno; otro factor es que se requiere de un sistema especial de enfriamiento que bombea gas por el fondo del reactor para absorber el calor latente de vaporización, por lo que se requiere de un scrubber para limpiar este gas.

En lo que a confinabilidad se refiere, se conoce que el proceso UCC es fácil de operar y mantener con bajos niveles de contaminación ambiental, sin embargo, si la presión y temperatura subieran, se tendría que ventear el contenido del reactor a la atmósfera (se cree que esto sucede de 2 a 3 veces por año); además, el etileno que no reacciona es frecuentemente eliminado por una llama. El sistema de DOC es totalmente cerrado, el solvente se recircula después de ser limpiado en un área cerrada de destilación, el etileno que no reaccionó se regresa al proveedor para emplearse como alimentación reciclada.

En cuanto a propiedades del producto, el proceso UCC descarga gránulos de PE con una densidad de 0.915 - 0.970 y un melt index que va de 0.01 a superiores de 200. DOC tiene un rango de densidades de 0.915 - 0.965 con un melt index de

0.2 a mayores de 150. El proceso de Asahi descarga un producto en forma de polvo fino.

El proceso de UCC utiliza catalizadores pesados (se asume que son de titanio o cromo) en un reactor de lecho fluidizado para una reacción en fase gaseosa utilizando una tecnología muy reciente. DOC utiliza catalizadores tipo ziegler (Ti, V, Al) de alta eficiencia, dado que el producto es especialmente bajo en residuos de catalizador, así como un eficiente método de remoción; el tiempo de residencia estimado es de 2 minutos para una reacción de media presión en solución utilizando monómeros como etileno, buteno-1 u octeno-1, controlando el peso molecular con el catalizador e hidrógeno en una solución en ciclohexano. Asahi utiliza catalizadores tipo Ziegler (compuestos de titanio y alquil aluminio) para una reacción en suspensión en reactores de tanque agitado en dos trenes que trabajan de modo simultáneo. Los monómeros que se utilizan son etileno, propileno y buteno-1 en un medio de n-hexano y metanol, controlando el peso molecular por medio de hidrógeno.

En cuanto a seguridad del proceso es importante contar con la información, métodos de inspección, auditorías de seguridad, entrenamiento y filosofía adecuados para evitar a toda costa los incidentes y accidentes que podrían tener severas consecuencias (caso de Phillips Petroleum); en este aspecto no hay información disponible por cuenta de UCC y

Asahi. Se sabe que existe un riesgo alto de tener una reacción fuera de control por lo que Asahi requiere equipo de enfriamiento especial y UCC utiliza un complicado sistema de control para evitar temperaturas que alcancen a fundir el polvo del polímero en el reactor y provoque un paro para abrir el reactor y cortar varias toneladas de polímero con sierras eléctricas. El caso de DOC es diferente en cuanto a que dentro de la filosofía de la compañía la seguridad es prioridad número uno por lo que con la licencia se adquiere todo un paquete de entrenamiento y trabajo en seguridad.

En lo que se refiere a separación después de la reacción, UCC utiliza tanques de descarga para separar el gas residual del producto, el resto de los hidrocarburos son removidos utilizando una purga de nitrógeno. DOC descarga la solución de polímero caliente en un tanque de flash donde hay una vaporización y depresurización, eliminando del sistema el solvente y monómeros que no hubiesen reaccionado, el resto del solvente se elimina durante la pelletización en una extrusora desvolatilizadora. Asahi envía la suspensión a un separador para retirar la parte no reaccionado, de ahí pasa a un digestor donde se agrega alcohol y agua, de este punto pasa a un asentador, a una centrífuga y a un secador; en lo que respecta al solvente, a una parte se le retiran las ceras y después se destila de modo fraccionado, mientras que la otra parte de solvente pasa directo a torres de destilación.

Para agregar los aditivos al polímero, UCC utiliza el polvo del reactor para hacer la mezcla con los estabilizadores y antioxidantes y entonces fundir la mezcla antes de extruir al acabado de pellet. En el proceso de DOC, el polímero permanece fundido en un sistema cerrado hasta que pasa por la extrusora; los aditivos son introducidos al sistema fundido antes de la extrusión por lo que el polímero es protegido y estabilizado antes de que se convierta en pellet. Asahi aditiva su producto hasta después de que este ha pasado por un digestor, un asentador, una centrífuga y un desecador, entonces se extruye y se forman los pellets.

Todas las aplicaciones del polietileno requieren que la resina sea manufacturada para que tenga las propiedades exactas que se requieren según su uso. Obviamente, los procesos de manufactura que tengan la habilidad para producir estas propiedades en el reactor sin perder productividad son mas deseables que aquellas que tienen capacidad limitada, como es el caso de Asahi que sólo puede producir PEAD y en dado caso no podría expandir su capacidad para producir PELBD como es el caso de UCC y DOC.

Examinando entonces toda la información presentada hasta ahora el proceso seleccionado como candidato idóneo en este trabajo es el *proceso de Du Pont Canada*.

#### 4.4. Descripción del proceso elegido.

Como se concluyó en el capítulo anterior, el proceso seleccionado es el proceso Sclairtech de Du Pont Canada, que a continuación es descrito según sus etapas.

##### Reacción.

Se mezcla etileno de pureza comercial con ciclohexano (y comonómeros si se requiere), se ajusta la temperatura, se presuriza la solución y se alimenta al sistema de reacción. Se inyecta el catalizador que permanece estable durante todo el rango de temperatura del reactor que alcanza hasta 300°C. La reacción convierte aproximadamente el 95% del etileno alimentado en un paso por el reactor. Para terminar la reacción, se alimenta un desactivador del catalizador a la salida del reactor. El tiempo de residencia en el sistema de reacción es aproximadamente de dos minutos y permite dos o tres cambios de grado de producto en el mismo día, conservando el alto rendimiento.

##### Separación.

La solución de polímero fundido se despresuriza en etapas para vaporizar el solvente, el etileno y comonómeros que no hayan reaccionado. Estos materiales pasan a la zona de reciclado.

### Extrusión.

El polietileno fundido fluye de la etapa de separación a una extrusora de un husillo estándar; el polímero permanece fundido por lo que no se requiere energía adicional para volver a fundir. La aditivación con antioxidantes y aditivos requeridos por el cliente durante el estado fundido proporciona una excelente dispersión así como asegura que el polímero no está en contacto con el oxígeno del aire antes de ser estabilizado.

### Terminado.

El polietileno extruído es pelletizado bajo el agua en un pelletizador especializado y es entonces separado de esta y del solvente antes de que el producto sea mezclado neumáticamente en lotes uniformes listos para ser empacados y enviados.

### Reciclado.

En la zona de destilación de reciclado se separan el solvente y los monómeros que no reaccionaron para recuperarse y para cambios rápidos en la mezcla de alimentación del reactor. La energía para esta parte del proceso es proporcionada por el calor de reacción recuperado. El área de

destilación contiene per se mucho del equipo necesario para utilizar grados de bajo costo de mezclas de C<sub>4</sub>.

#### 4.5. Diagrama de flujo.

El diagrama de flujo se presenta en la figura 4.1 que a continuación se anexa.

El sistema que se ilustra, es un proceso continuo y se muestran sus diferentes etapas. Para llevar este proceso a producción diaria, se hará un breve análisis en el siguiente inciso del presente capítulo.

#### 4.6. Capacidad sugerida. Consideraciones.

Considerando la información comentada en el capítulo II. de este trabajo acerca de la situación económica de PEAD, se tiene que la capacidad de PEMEX es insuficiente y lo seguirá siendo aunque sus plantas trabajaran al 100% de su capacidad. No sólo es necesario eliminar la necesidad de importar, sino considerar la exportación como parte vital para un país que

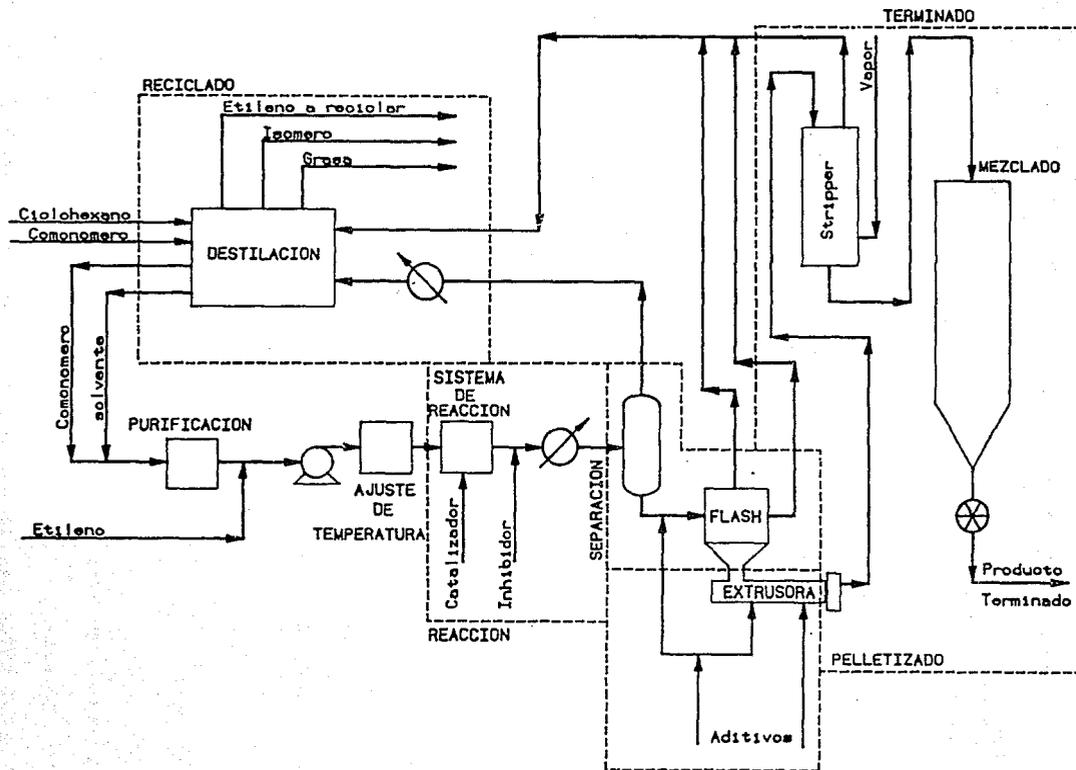


Figura 4.1 Diagrama de flujo para el proceso Sclairtech de Du Pont Canada.

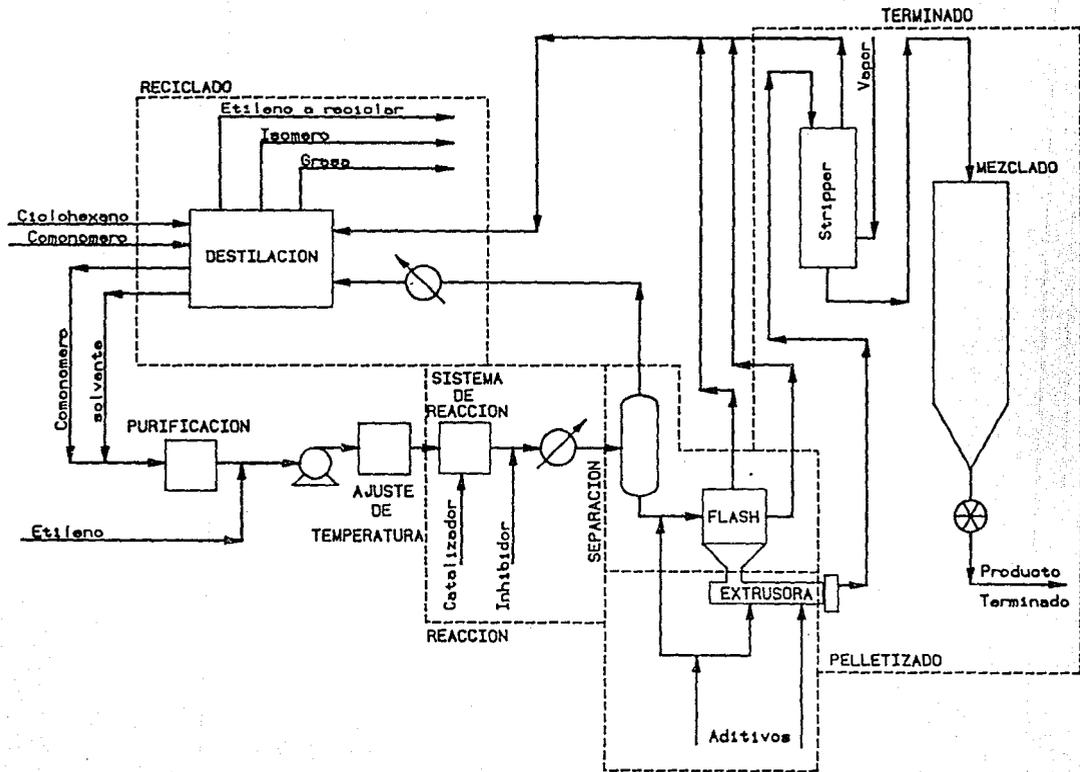


Figura 4.1 Diagrama de flujo para el proceso Sclairtech de Du Pont Canada.

pronto formará parte del bloque comercial mas importante del continente americano. Por ello se sugiere fijar una capacidad instalada de 100,000 toneladas por año, teniendo además la facilidad de cambiar de grado de producto y abarcar aún mas mercado.

Asi pues, proponiendo una operación estándar de 8000 horas por año de forma continua (24 horas/dia), tenemos un total de 300 toneladas/dia de capacidad de producción.

Tabla 4.1 Instalaciones comerciales y licenciadas con el proceso de Du Pont Canada			
Instalación	Localización	Arranque	Capacidad MTon/año
Du Pont Canada	Sarnia		
	Línea-A	1960	100
	Línea-B	1977	155
Oxichem anteriormente propiedad de E.I. Du Pont de Nemours)	Texas	(tecnologías relacionadas)	
	Orange	1960	100
	Victoria	1976	200
Enichem	Italia	1987	140
Yukong	Korea	1990	150
Reliance	India	1992	150
Fushun	China	1992	80
Politeno	Brasil	1992	130
NNPC	Nigeria	1994	270
Resilin	Venezuela	1993	150
Neftochim	Bulgaria	proyecto	50

Fuente: Sciairtech technology bochure insert

Finalmente se incluye una tabla que muestra la distribución de la capacidad instalada a nivel mundial para la tecnología propuesta, con el fin de presentar un panorama mas amplio del sistema en el que se piensa, sería muy interesante incursionar para participar en el cambio que se tiene que generar para que México salga adelante y la economía nacional se vea fortalecida.

**Apéndice.**

**Cálculos para la regresión lineal.**

Para el cálculo de los resultados mostrados en el capítulo 2 se utilizó una correlación de datos por medio de una regresión lineal siguiendo el método de los mínimos cuadrados.

Así pues, la ecuación de una recta es:

$$Y = m X + b$$

donde m es la pendiente de la recta y b es la ordenada al origen. Para un conjunto de n datos se tienen las siguientes fórmulas:

$$b = y - m x \quad m = \frac{\sum XY - nxy}{\sum X^2 - nx^2}$$

donde x y y son valores promedio.

Del mismo modo, se tiene que el coeficiente de correlación es

$$r^2 = \frac{b \sum Y + m \sum XY - ny^2}{\sum Y^2 - ny^2}$$

Para nuestro caso, partiendo de los valores:

X	Y	
1981	96.75	
1982	104.07	
1983	145.93	$\sum X^2 = 39,422,185$
1984	116.38	$\sum XY = 2,876,204.79$
1985	115.22	$x = 1985.5$
1986	141.52	$y = 144.809$
1987	134.74	$\sum Y = 1448.09$
1988	157.82	$n = 10$
1989	209.17	
1990	226.49	

Por lo anterior se obtiene que:

$$m = \frac{2876204.79 - 10 \cdot 1985.5 \cdot 144.809}{39422185 - 10 \cdot (1985.5^2)} \quad m = 12.389$$

$$b = 144.809 - 12.389 \cdot 1985.5 \quad b = -24453.61$$

$$r^2 = \frac{-24453.61067 \cdot 1448.09 + 12.389 \cdot 2876204.79 - 10 \cdot (144.809)^2}{226446.3845 - 10 \cdot (144.809)^2}$$

$$r^2 = 12575.5599 / 16749.9197 = 0.75078 \quad r = 0.86$$

de lo que se obtiene la ecuación  $Y = 12.389 X - 24453.61$   
con la que se puede estimar el consumo aparente a lo largo  
del tiempo.

Tabla A.1 Estimación del consumo en México (Miles de ton/año)	
Año	Consumo estimado
1991	212.95
1992	225.34
1993	237.73
1994	250.12
1995	262.5
1996	274.89
1997	287.28
1998	299.67
1999	312.06
2000	324.45

**Conclusiones.**

El polietileno de alta densidad es un polímero termoplástico de volumen alto de producción y de gran importancia debido a su variedad de aplicaciones. Esta versatilidad se debe a sus características físicas y químicas.

Después de revisar la situación del PEAD a nivel tanto nacional como internacional y haber tratado de pronosticar un comportamiento, se puede deducir que existe en México un mercado que justifica hacer un estudio de factibilidad económica que complemente a esta tesis desde un punto de vista financiero.

México es un país cuyas reservas probadas de hidrocarburos garantizan un lapso de disponibilidad superior a los 60 años, por lo que se tiene un alto potencial de explotación en el área de la industria petroquímica, pero para ser utilizado cuidadosamente y procurando involucrar a la industria transformadora a nivel nacional para evitar caer en la importación de nuestra materia prima, exportada previamente, ya procesada y con el consiguiente incremento en el precio.

Se estudiaron las diferentes formas que existen para producir el PEAD, detallando después las mas importantes, concentrándose en tres, una de cada tipo; solución, suspensión y fase gaseosa, incluyendo el proceso que se utiliza actualmente en México. Se revisaron entonces las ventajas y desventajas que se lograron conocer, escogiéndose finalmente el proceso de Du Pont Canada, en

el que se lleva a cabo una polimerización en solución utilizando un reactor de alta eficiencia y mediana presión.

Las ventajas del proceso seleccionado fueron el tener un amplio rango de distribución de densidad y peso molecular de producto de un modo continuo, buen control de propiedades, uniformidad de lote, alta pureza de producto, recuperación de energía, catalizadores de uso comercial, filosofía y récord de seguridad, así como facilidades para la transferencia de la tecnología.

México es un país en desarrollo que pronto se integrará a un bloque comercial con Estados Unidos y Canadá, por lo que debemos estudiar las muchas necesidades que se tienen como lo es el evitar importaciones, sobre todo de productos como el PEAD, que tienen un mercado en crecimiento. Sabemos que a mediano plazo la transferencia de tecnologías, así como la mano de obra interna y la inversión de capitales extranjeros, acelerará el desarrollo tecnológico, industrial y económico del país.

## **Bibliografia.**

American Chemical Society (ACS). A-Production. Febrero 4 de 1991, julio 29 de 1991, octubre 28, 1991.

American Chemical Society. Chemical Industry Notes. Vol 20 1991, vol.21, 1992.

American Chemical Society. C-Sales. June 4, 1991.

American Chemical Society. D-Facilities. Jan. 7 1991, aug. 5 1991.

ANIQ. Anuario estadístico de la industria química mexicana 1989. Asociación Nacional de la Industria Química. Edición 1990. México D.F.

ANIQ. Anuario estadístico de la industria química mexicana 1992. Edición 1993 México D.F.

Anuario estadístico del plástico 1990. México y el mundo. Instituto Mexicano del plástico Industrial (IMPI) . Editorial Marsa, S.A. de C.V. México D.F. 1990.

Badillo Miguel. Se negocia la participación de Du Pont en la expansión de una refinería de PEMEX. El Financiero. Febrero 2 1993.

Baker John. US polymers cautiously optimistic. European Chemical News (ECN). Apr. 9, 1990.

Billmeyer Fred. Textbook of polymer science. John Wiley and sons. N.Y. 1984.

Blackett Peter HMW-high-density PE. Modern Plastics. Mid-October Issue. 1991. Resins and compounds. McGraw Hill.

Chemical Abstracts. Vol. 96 1982, vol. 97 1982, vol. 98 1983, vol. 99 1983, vol. 100 1984, vol. 101 1984.

Chemical Marketing Reporter. Chemical Profile Polyethylene-HD. June 10, 1991.

Comparativo de importaciones 1989 vs. 1990 al mes de septiembre. Datos estadísticos INFOTEC.

De Bee S.D. Dissolved Catalysts in HD-Polyethylene Route. Chemical Engineering. Dec 11, 1972.

Diario Oficial de la Federación. Martes 15 de agosto de 1989.

ECN. European Chemical News. Chemscope Process Review. October 1989.

ECN. Montedison will use new technology for PE plant. June 10 1991.

ECN. Process review supplement. Oct. 1991. pp. 52-54

ECN. International Project review. March 1992. pp. 33-36

Enciclopedia de Tecnología Química. Kirk Othmer. 1980.

Encyclopedia of polymer science and engineering. John Wiley and sons. 2<sup>nd</sup> edition. U.S.A. 1986.

Fleck Ronald. Plásticos. Su estudio científico y tecnológico. Editorial Gustavo Cili, S.A. Barcelona 1953.

Forsman Parker. What's new in HDPE processes. Hydrocarbon Processing. Nov 1972.

Glover Hohn. Carbide/EniChem launch could start with two PE plants. Chemical Week. Nov. 6, 1991.

Hydrocarbon Processing. Copyright Gulf Publishing Co. U.S.A. Febrero de 1974, noviembre de 1981, noviembre de 1983, noviembre de 1985, noviembre de 1987, noviembre de 1989, marzo de 1991.

IMP. Complejo Petroquímico Escolín - Poza Rica Veracruz. División Editorial, Subdirección General de Capacitación y Desarrollo Profesional. Instituto Mexicano del Petróleo. México D.F. 1987.

Indicadores del sector externo del Banco de México. Cuaderno mensual. Diciembre de 1990.

Indicadores económicos. Banco de México. Parte IV. Comercio exterior. Marzo de 1991.

Kageyama A. y Hirotsani A. Make HDPE this new way. Hydrocarbon Processing. Nov. 1972.

Kaus M.J. UHMW polyethylene. Modern Plastics. Mid-October Issue. 1991. Resins and compounds. McGraw Hill.

Linear polyethylene technology. Sclairtech. Du Pont Canada Inc. Technology brochure insert.

Martino Robert Introduction to linear PE. Modern Plastics. Mid-October Issue. 1991. Resins and compounds. McGraw Hill.

Memorias ANIQ. XVI Convención nacional de fabricantes de resinas sintéticas. San José del Cabo, Julio de 1992.

Memorias de Labores. Petróleos Mexicanos. Instituto Mexicano del Petróleo. Subdirección General de Capacitación y Desarrollo Profesional. 1986, 1987, 1988, 1989 y 1990.

Mercados de la Industria Química (MIQ). La industria petroquímica en México. Febrero de 1991.

Mills C.D. Low Density PE. Modern Plastics. Mid-October Issue. 1991. Resins and compounds. McGraw Hill.

Modern Plastics International. May 1986. McGraw Hill.

Monro Alec. Growth and diversification of the solution polyethylene process. London, may 1992.

PEP yearbook 1986. SRI International Petrochemicals.

Perfil del producto. Polietileno. PEMEX Subdirección Comercial. Coordinación de Mercadotecnia y Planeación Comercial. Enero de 1985.

Plastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc. Van Nostran Reinhold 4<sup>th</sup> edition, N.Y.

Rundlof L.C. Very low density PE. Modern Plastics. Mid-October Issue. 1991. Resins and compounds. McGraw Hill.

Simonds Herbert y Church James. Plásticos. Formulación y moldeo. Compañía editorial Continental, S.A. México D.F.1964.

SRI International . World Petrochemicals. Ethylene and derivates. Stanford Research Institute. January of 1991.

Taylor Joseph Linear Low-density PE. Modern Plastics. Mid-October Issue. 1991. Resins and compounds. Mc.Graw Hill.

The Merk Index 11<sup>th</sup> edition. Merk & Co. Inc. U.S.A. 1984.

Wolfe A.R. High-density PE. Modern Plastics. Mid-October Issue. 1991. Resins and compounds. Mc.Graw Hill.

#### Referencias.

- (1) Boor J. Jr. Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations. Academic Press, Inc. New York, 1979.
- (2) Hoff R.E., Pullukat T.J., Shida M. J. Appl. Polym. Sci. 26, 2927 (1981).

- (3) Chem. Week, 39 (June 18, 1975)
- (4) Ger. Pat. 973,626 (Apr. 14, 1960), K. Ziegler, H. Breil, H. Martin and E. Holzkamp (to K. Ziegler).
- (5) Pullukat T., Shida M. Transition Metal Catalized Polymerizations. Harwood Academic Publishers, New York 1983.

## FE DE ERRATAS

Página III, línea 7, dice:

Jorge García Acevedo por haber encontado siempre la  
debe decir:

Jorge García Acevedo por haber encontrado siempre la

Página 31, línea 6, dice:

el incremento en la demanda interna de el incremento en la deman  
debe decir:

el incremento en la demanda interna de estos cuatro petroquímicos

Página 61, línea 7, dice:

de carbono, de carbono, (b) seguido de una oxidación parcia  
debe decir:

de carbono, (b) seguido de una oxidación parcial con aire a