



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**

**PROPUESTA DE MODIFICACIÓN Y MODERNIZACIÓN
DE UNA PLANTA PRODUCTORA TÍPICA DE
POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (PEBD)
INSTALADA EN EL SISTEMA PETROQUÍMICO
NACIONAL.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

MIGUEL EDUARDO ALCÁNTAR GUTIÉRREZ

DIRECTOR

ING. FLORENCIO JIMÉNEZ JIMÉNEZ

MÉXICO, D.F.

MARZO DE 2000

265177



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



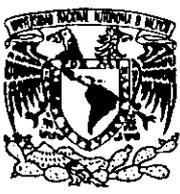
UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

2



FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES
ZARAGOZA

JEFATURA DE LA
CARRERA DE
INGENIERIA QUIMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/013/2000.

ALUMNO: ALCANTAR GUTIERREZ MIGUEL EDUARDO
Presente.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

- Presidente:** *Q. Yolanda García Rojas*
- Vocal:** *I.Q. Florencio Jiménez Jiménez*
- Secretario:** *M. en C. Nestor Noé López Castillo*
- Suplente:** *I.Q. José Maciel Ortíz*
- Suplente:** *I.Q. Raúl Ramón Mora Hernández*

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D. F., 27 de Abril, del 2000.

ING. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ
JEFE DE LA CARRERA

Este proyecto terminal se lo dedico muy en especial a Dios y a mis padres, en agradecimiento a todo el apoyo brindado para que yo pudiera concluir de manera satisfactoria mis estudios de licenciatura. También quiero hacer extensivo éste agradecimiento a mis hermanos, familiares y amigos que siempre me apoyaron en los momentos más difíciles. A su vez les doy las gracias a mis asesores por haber creído en mi y por haberme dado la oportunidad de realizar éste trabajo, que espero haya cumplido con todas las expectativas. Por último quiero agradecer al Instituto Mexicano del Petróleo por permitirme desarrollar mi tesis dentro de sus instalaciones y en especial a todo el personal de la Línea de Negocios de Asistencia Técnica por haberme transmitido sus conocimientos, experiencias y sobre todo por su amistad que serán sin duda la piedra angular para mi desarrollo profesional.

ÍNDICE.

INTRODUCCIÓN.	1
I. POLÍMEROS.	3
I.1 GENERALIDADES.	4
I.2 CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS.	5
I.3 EJEMPLOS DE POLÍMEROS.	7
I.4 CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS POR SU MECANISMO DE REACCIÓN.	9
I.5 PRINCIPALES REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN.	11
I.6 APLICACIONES DE LOS POLÍMEROS.	16
I.7 BREVE HISTORIA DE LOS POLÍMEROS.	16
I.8 GLOSARIO.	20
I.9 BIBLIOGRAFÍA.	23
II. POLIETILENO.	24
II.1 INTRODUCCIÓN.	25
II.2 BREVE HISTORIA DEL POLIETILENO.	25
II.3 CLASIFICACIÓN Y ESTRUCTURA DE LAS PRINCIPALES VARIEDADES DE POLIETILENO.	28
II.4 QUÍMICA Y PROPIEDADES QUÍMICAS.	29
II.5 MATERIAS PRIMAS.	32
II.6 QUÍMICOS.	33
II.7 PROPIEDADES FÍSICAS.	34
II.8 USOS.	36
II.9 USOS FUTUROS EN MÉXICO.	37
II.10 ESPECIFICACIONES DE POLIETILENO PRODUCIDO POR LAS FILIALES DE PEMEX PETROQUÍMICA.	37
II.11 GLOSARIO.	43
II.12 BIBLIOGRAFÍA.	44

III. ASPECTOS DE MERCADO.	45
III.1 INTRODUCCIÓN.	46
III.2 MARCO DE DESARROLLO.	47
III.3 DEFINICIÓN DEL PRODUCTO.	49
III.4 MERCADO MUNDIAL DE POLIETILENO.	50
III.5 MERCADO MEXICANO DE POLIETILENO.	53
III.6 PRODUCTOS A OBTENER EN LA CONVERSIÓN DE LA PLANTA PRODUCTORA DE PEBD.	63
III.7 ANÁLISIS DE LA MATERIA PRIMA: OFERTA, DEMANDA Y PRECIOS DEL ETILENO.	64
III.8 RESULTADOS DEL ESTUDIO DE MERCADO.	65
III.9 BIBLIOGRAFÍA.	66
IV. PROCESOS PARA LA FABRICACIÓN DE POLIETILENO.	67
IV.1 PROCESO DE ALTA PRESIÓN.	68
IV.2 PROCESO DE BAJA PRESIÓN CATALIZADO MEDIANTE METAL DE TRANSICIÓN EN FASE SLURRY.	72
IV.3 PROCESOS A BAJA PRESIÓN EN FASE DE SOLUCIÓN CATALIZADO POR METALES DE TRANSICIÓN.	75
IV.4 PROCESO A BAJA PRESIÓN EN FASE GAS USANDO CATALIZADORES A BASE DE METALES DE TRANSICIÓN.	78
IV.5 TIPOS DE PROCESAMIENTO DE POLIETILENO.	81
IV.6 BIBLIOGRAFÍA.	86

V. PROPUESTA DE MODIFICACIÓN.	87
V.1 IDENTIFICACIÓN DE LAS SECCIONES DE LA PLANTA A MODIFICAR.	88
V.2 PROPUESTA DE MODIFICACIÓN POR TIPO DE PROCESO.	92
V.2.1 PROPUESTA DE MODIFICACIÓN HACIA EL PROCESO FASE SLURRY.	92
V.2.2 PROPUESTA DE MODIFICACIÓN HACIA EL PROCESO FASE SOLUCIÓN.	95
V.3 RESULTADOS A LA PROPUESTA DE MODIFICACIÓN.	98
V.3 BIBLIOGRAFÍA	100
VI. CONCLUSIONES.	101
A.1. ANEXO I. TENDENCIAS HISTÓRICAS DE LA DEMANDA.	105
A.1.1 FUENTES DE LA INFORMACIÓN.	106
A.1.2 TENDENCIAS HISTÓRICAS DE LA DEMANDA DE PEBD MEDIANTE EL ANÁLISIS DE LA REGRESIÓN MULTIPLE.	106
A.1.3 TENDENCIAS HISTÓRICAS DE LA DEMANDA DE PEAD MEDIANTE EL ANÁLISIS DE LA REGRESIÓN MULTIPLE.	109
A.1.4 TENDENCIAS HISTÓRICAS DE LA DEMANDA DE PELBD MEDIANTE EL ANÁLISIS DE LA REGRESIÓN MULTIPLE.	111
A.1.5 PRONÓSTICOS DE INFLACIÓN AL AÑO 2005.	113
A.2. LICENCIADORES DE TECNOLOGÍA PARA LA PRODUCCIÓN DE POLIETILENO.	114
A.2.1 PRINCIPALES LICENCIADORES DE TECNOLOGÍA EN POLIETILENO.	115
A.2.2 ALIANZAS ESTRATÉGICAS.	116
A.2.3 BIBLIOGRAFÍA.	118

ÍNDICE DE TABLAS

1.1.	Formulas y nombres de los monómeros y polímeros más importantes.	8
1.2.	Diferencias comparativas entre mecanismos de polimerización.	10
1.3.	Tipo de polimerización por adición recomendable para monómeros comunes.	15
2.1.	Especificaciones del PEBD producido por las filiales de Pemex-petroquímica.	39
2.2.	Especificaciones del PEAD producido por las filiales de Pemex-petroquímica.	41
3.1.	Capacidad nominal para las filiales de Pemex-petroquímica.	48
3.2.	Segmentación del mercado de México en 1997.	49
3.3.	Demanda a nivel mundial por tipo de polietileno.	50
3.4.	Consumo percapita por regiones pronosticado para 1999.	51
3.5.	Precios de polietileno en los Estados Unidos.	52
3.6.	Demanda histórica nacional para el PEBD.	53
3.7.	Demanda histórica nacional para el PEAD.	55
3.8.	Demanda histórica nacional para el PELBD.	56
3.9.	Tasa promedio de crecimiento anual (TPCA) por tipo de polietileno durante los últimos 5 años.	57
3.10.	Proyección de la demanda de PEBD, considerando la tasa de inflación como tercera variable.	58
3.11.	Proyección de la demanda de PEAD, considerando la tasa de inflación como tercera variable.	59
3.12.	Proyección de la demanda de PELBD, considerando la tasa de inflación como tercera variable.	60
3.13.	Proyecciones de los tres tipos de polietileno y tasa promedio de crecimiento anual (TPCA).	61
3.14.	Precios promedio al público por tipo de polietileno en México.	62
3.15.	Balance comercial de etileno desde 1994.	64
3.16.	Demanda insatisfecha de los distintos polietilenos.	65
5.1	Tabla comparativa entre el proceso de alta presión con los proceso en fase "slurry" y el proceso en fase solución.	88

ÍNDICE DE FIGURAS.

1.1. Diagrama conceptual para el estudio de los polímeros.	4
2.1. Estructuras moleculares simplificadas de PEBD catalizado mediante radicales libres, PEAD y PELBD catalizados por metales de transición.	28
2.2. Definición de las mayores aplicaciones de mercado de polietileno por densidad e índice de fluidez.	31
2.3. Ejemplo de las especificaciones de polietileno producido por filiales de Pemex- petroquímica.	37
3.1. Distribución geográfica de la demanda de polietileno.	51
3.2. Mercado mexicano del polietileno de baja densidad.	54
3.3. Mercado mexicano del polietileno de alta densidad.	55
3.4. Mercado mexicano del polietileno lineal de baja densidad.	56
3.5. Relación que guardan en México los diferentes tipos de polietileno durante 1998.	57
3.6. Proyecciones de la demanda en México para los tres tipos de polietileno.	61
3.7. Precios promedio al público en México.	62
3.8. Distribución de la capacidad instalada en México de etileno.	64
4.1. Proceso de producción de polietileno de alta presión por catalizador de radicales libres.	68
4.2. Proceso de producción de polietileno en fase slurry a baja presión usando metales de transición como catalizador.	73
4.3. Proceso de producción de polietileno en fase solución a baja presión catalizado por metales de transición.	75
4.4. Proceso Unipol en fase gas a baja presión catalizado por metales de transición.	78
4.5. Versatilidad de los procesos para la producción de polietileno.	80
5.1. Esquemas comparativos entre el proceso a baja presión (A) y el proceso en fase slurry (B).	94
5.2. Esquemas comparativos entre el proceso a baja presión (A) y el proceso en fase solución (B).	97

INTRODUCCIÓN

El polietileno producido comercialmente por más de 50 años se ha convertido en un negocio de interés mundial, tan solo en 1999 su consumo se estimó en los 50 millones de toneladas métricas, basados sobre el consumo a escala mundial, el polietileno representa el 70% de las poliolefinas y el 44% de todas las resinas termoplásticas, además de que utiliza más de la mitad de la producción mundial de etileno en su manufactura.

Por otra parte, la capacidad para producir polietileno se incrementó en 1/3 para 1997 siendo más del 90% de este incremento, destinado a unidades para producir polietileno lineal de baja densidad (PELBD). Asia fue la región (excluyendo Japón) con expectativas de absorber casi el 70% de este incremento de capacidad.

El consumo de 50 millones de toneladas métricas de polietileno alcanzado en 1999, se repartió en 41% de polietileno de alta densidad (PEAD), 36% de polietileno de baja densidad (PEBD) y 23% de polietileno lineal de baja densidad (PELBD). Actualmente en México no se produce PELBD, siendo el único tipo de resina que presenta crecimientos anuales promedio superiores al 10%, lo cual lo vuelve un producto bastante atractivo por obtener.

La película fue la mayor aplicación del polietileno con al menos el 50% del consumo total, mientras que otro 25% fue en inyección y moldeo por soplado. La extrusión, tubería y cable capturaron de un 2% a un 4% cada uno.

Por otra parte se ha podido apreciar que aún cuando el PELBD y el PEAD han incrementado notablemente su crecimiento anual, ambos tipos de resina aún no alcanzan su madurez en el mercado. Esto no ha ocurrido aún cuando el consumo de PEBD y por lo tanto su proceso de producción a alta presión se ha reducido a nivel mundial.

Actualmente el PELBD es la resina con mayor potencial de crecimiento para los próximos años pues promete modificar todo el esquema conocido de polietilenos para película por soplado y por extrusión.

De acuerdo con algunos trabajos realizados por algunas compañías especializadas en mercadotecnia y de datos estadísticos obtenidos de bibliografía especializada en petroquímica, el consumo mundial de PEBD a comenzado a declinar a partir de los años 90's, por su parte el PELBD y el PEAD mantienen ritmos de crecimiento sostenido bastante aceptables.

Dadas las características y propiedades intermedias del PELBD, este polietileno esta desplazando en muchas aplicaciones tanto al PEBD como al PEAD, lo cual se ha acentuado durante los últimos años.

De acuerdo con lo anterior, dentro de poco el PEBD, solo será utilizado para aplicaciones muy específicas, mientras que el PELBD será utilizado en aplicaciones mayores tales como película y soplado, esto implica una reducción en la utilización de la capacidad instalada para producir PEBD y por lo tanto una cierta inutilidad de las instalaciones para satisfacer la demanda nacional de resinas.

Bajo este contexto, es importante mencionar que todas las plantas productoras de polietileno tienen muchas secciones en común, tales como preparación de carga, de catalizador, de extrusión, pelletizado, etc; en tanto que la sección de reacción y recuperación de diluyente o separación de gases, así como la compresión constituyen las diferencias principales, por tal motivo estudiar la posibilidad de efectuar la conversión de las plantas actuales a plantas que puedan producir PELBD es de gran importancia.

Este trabajo adicionalmente a verificar la posibilidad de llevar a cabo la conversión de una planta actual instalada en México, pretende también proporcionar una guía en cuanto al conocimiento en forma genérica de las propiedades, características, clasificación, procesos de producción y procesos de transformación y usos del polietileno en México.

CAPÍTULO I
POLÍMEROS.

I POLÍMEROS.

I.1 GENERALIDADES.

En forma sencilla se puede decir, que las moléculas "vienen en dos tamaños", que existen moléculas normales y moléculas gigantes (macromoléculas). A éstas últimas también se les llaman polímeros y de acuerdo con sus características y aplicaciones, se han clasificado en tres categorías: los plásticos, las fibras y los elastómeros. Por eso parece injusto decir que vivimos en la "edad de los plásticos", deberíamos de hablar de la "edad de los polímeros", para no excluir materiales tan importantes para la vida moderna como lo son las fibras y los elastómeros.

A las moléculas de tamaño normal que se emplean para fabricar plásticos, fibras o elastómeros se les llama monómeros.¹

En la figura 1.1 se muestra un diagrama conceptual que indica la clasificación de los polímeros, así como los principales procesos de obtención y clasificación.

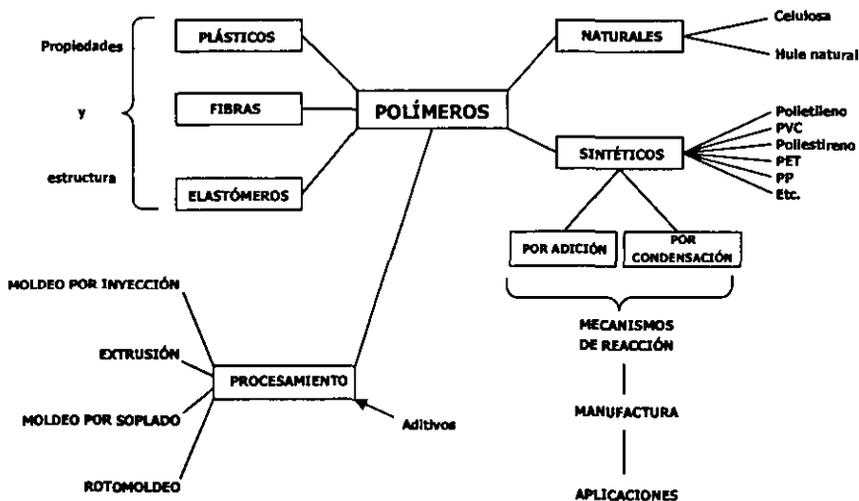


Figura 1.1. Diagrama conceptual para el estudio de los polímeros.

I.2 CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS.

De acuerdo con las características y propiedades de los polímeros estos se pueden clasificar en los siguientes tipos:

I.2.1 PLÁSTICOS.

El término “plastificado” se emplea cuando una sustancia dura se convierte en una sustancia flexible, transparente y elástica, cuando se mezcla con sustancias orgánicas². Los plásticos tienen su origen en recursos naturales como el petróleo, gas natural, carbón y sal común. En términos técnicos la producción de plástico es un proceso llamado polimerización, que es una reacción química en la que dos o más moléculas se combinan para formar otra en las que se repiten las estructuras de las primitivas³.

Entre los plásticos naturales más conocidos se encuentran la celulosa y el hule natural, mientras que por los plásticos artificiales se conocen una gran cantidad de ellos y como ejemplo de estos se tiene al poli-cloruro de vinilo (PVC), polietileno, poliestireno, etc.

I.2.2 FIBRAS.

La clasificación de una sustancia como fibra, depende más de su forma que de cualquier otra propiedad. Estos compuestos requieren tener una longitud mínima de cien veces su diámetro, son sustancias que presentan alta resistencia al esfuerzo; frecuentemente las fibras están orientadas de tal manera que proporcionen propiedades óptimas en la dirección del eje de la fibra, algunos ejemplos de fibras naturales se encuentran la seda, el algodón, la lana y el henequén, por otra parte entre las fibras sintéticas se encuentran la terlenka y el nylon.⁴

Las ramificaciones en la cadena del polímero generalmente es perjudicial para las propiedades de las fibras, debido a que los puntos de ramificación desestabilizan la red cristalina, por otra parte, ofrece la posibilidad de fuertes enlaces moleculares.⁵

1.2.3 ELASTÓMEROS.

Los elastómeros no se emplean de la misma forma que los plásticos; los elastómeros tienden a ser amorfos cuando se contraen y tienen que estar por encima de su temperatura de transición vítrea para ser elásticos, mientras que los plásticos son parcialmente cristalinos y se usan por debajo de la temperatura de transición vítrea para conservar la estabilidad dimensional.

Ejemplos de elastómeros naturales son el guayule y el hule de Hevea, por otra parte, los elastómeros sintéticos más utilizados son el polibutadieno, poli-butilneopreno, nitrilo, poli-isopreno, etc.⁶

I.3 EJEMPLOS DE POLÍMEROS.

A continuación se enuncian algunos ejemplos de polímeros tanto naturales como sintéticos muy importantes para el hombre por la aplicación que les ha dado.

I.3.1 POLÍMEROS QUE SE ENCUENTRAN EN LA NATURALEZA.

La seda, la celulosa, la lana, la brea, el ámbar, la goma arábica y el hule natural, que se encuentran presentes en la naturaleza han tenido un papel muy importante desde el tiempo de los egipcios hasta los modernos, su uso va desde la producción de telas hasta la fabricación de gomas para lápices.

I.3.2 POLÍMEROS PRODUCIDOS SINTÉTICAMENTE DE UTILIDAD PARA EL HOMBRE.

En lo que va del siglo se han logrado avances importantes para la producción industrial de los polímeros, gracias a que las tecnologías se han mejorado continuamente. Algunas formulas y los nombres de algunos de los monómeros y polímeros sintéticos más importantes se muestran en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Formulas y nombres de los monómeros y polímeros más importantes.

Formula del monómero	Nombre	Estructura del polímero	Nombre
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	Etileno	$\text{R} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n - \text{R}$	Poli-etileno
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{CL} \end{array}$	Cloruro de vinilo	$\begin{array}{c} \text{R} - (\text{CH}_2 - \text{CH})_n - \text{R} \\ \\ \text{CL} \end{array}$	Poli-(cloruro de vinilo)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Estireno	$\begin{array}{c} \text{R} - (\text{CH}_2 - \text{CH})_n - \text{R} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Poliestireno
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Propileno	$\begin{array}{c} \text{R} - (\text{CH}_2 - \text{CH})_n - \text{R} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Polipropileno
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{O} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	Acetato de vinilo	$\begin{array}{c} \text{R} - (\text{CH}_2 - \text{CH})_n - \text{R} \\ \\ \text{O} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	Poli-(acetato de vinilo)
En donde n significa el numero de veces que se repite la unidad monomérica (R).			

Fuente: Freed W. Billmeyer, "Textbook of polymer science", tercera edición, Ed. John Wiley and sons, USA, 1984, pp. 4.

I.4 CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS POR SU MECANISMO DE PRODUCCIÓN.

La clasificación de las macromoléculas en polímeros por su forma de producción es por adición y por condensación. Esto se basa en el "mecanismo" de las reacciones por las cuales son obtenidos. El mecanismo de una reacción es una secuencia de pasos o etapas elementales de reacción, mediante los cuales el reactivo o los reactivos se convierten en producto. Por lo pronto, se puede mencionar que los polímeros por adición se obtienen a partir de olefinas (etileno, propileno, etc.), mientras que los por condensación se preparan empleando monómeros no olefinicos, por ejemplo el nylon 6-6, que es un polímero de condensación que se obtiene del $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ (hexametildiamina) y $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ (ácido adípico). Todos los polímeros citados en la tabla 1.1 son polímeros obtenidos por mecanismos de adición.

La polimerización por condensación es un proceso totalmente distinto en el que no se usa iniciador, sino que las moléculas que se van a polimerizar tienen grupos funcionales que van reaccionando lentamente entre sí, para formar moléculas cada vez más grandes. La tabla 1.2 nos muestra las principales diferencias entre ambos mecanismos de polimerización.

Tabla 1.2. Diferencias comparativas entre mecanismos de polimerización.

Adición o en Cadena	Condensación o en Pasos
Solamente avanza la reacción agregándose una a la vez unidades repetidas a la cadena.	Cualquiera de las dos moléculas presentes pueden reaccionar.
La concentración de monómero disminuye constantemente durante la reacción.	El monómero desaparece rápidamente en la reacción.
Grandes polímeros se forman a la vez. El peso molecular del polímero cambia poco en el transcurso de la reacción.	El peso molecular se incrementa constantemente durante la reacción.
Tiempos grandes de reacción dan altos rendimientos, pero afecta un poco al peso molecular.	Son necesarios grandes tiempos de reacción para obtener pesos moleculares altos.
Las mezclas reaccionantes solamente contienen monómeros, grandes polímeros y alrededor de 10^{-8} partes de cadenas en crecimiento	En cualquier etapa todas las especies moleculares están presentes en una distribución predecible.

Fuente: Freed W. Billmeyer, "Textbook of polymer science", tercera edición, ed. John Wiley and sons, USA, 1984, pp. 26.

I.5 PRINCIPALES REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN (EN CADENA).

Las características de la polimerización por adición o en cadena enlistadas en la tabla 1.2 sugieren que el centro activo responsable del crecimiento de las cadenas se asocia con una molécula sencilla de polímero al concluir la adición de muchas unidades de monómeros. Esas moléculas de polímeros son formadas desde el inicio, y casi nunca se encuentran especies intermedias entre monómeros y polímeros de alto peso molecular. De varios tipos de postulados sobre el centro activo, tres han sido establecidos experimentalmente: el de radicales libres, cationes y aniones. Los mecanismos de reacción son más complicados en las reacciones de coordinación.

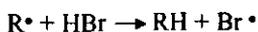
A continuación se describen brevemente los tres mecanismos presentes en la polimerización por adición:

I.5.1 REACCIONES POR RADICALES LIBRES.

Suelen ser procesos en cadena en los cuales se identifican tres fases (iniciación, propagación y terminación). Los procesos radicálicos en cadena son de cuatro tipos principales: reacción de transferencia de átomos, reacciones de adición, reacciones de fragmentación y transposiciones.

I.5.1.1 Reacciones de transferencia de átomos.

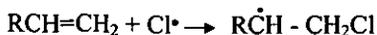
En todas las fases de propagación suelen existir una o más reacciones de transferencia atómica, las cuales suelen implicar la transferencia de halógenos o hidrógeno, por ejemplo:



donde $R\cdot$ representa a un radical libre

I.5.1.2 Reacciones de adición.

Estas incluyen la adición de radicales a olefinas ordinarias; por ejemplo:



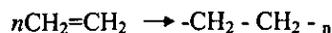
La adición se produce de forma que se origine el radical más estable; en los ejemplos anteriores se forma el radical secundario con preferencia al primario. En los radicales alifáticos la estabilidad aumenta en el orden primario < secundario < terciario.

La polimerización radicalica de olefinas implica una reacción de adición como fase clave en la propagación de la cadena. Las reacciones que se llevan a cabo pueden abreviarse de la siguiente forma:



Donde: M es una molécula de olefina polimerizable, llamada monómero, y $\text{M}_n\cdot$ es una cadena de polímero que contiene "n" unidades de monómero.

La mayoría de las polimerizaciones por radicales libres son polimerizaciones de adición, en las que la unidad que se repite en la cadena, el "mero", es idéntico al monómero. El ejemplo más simple es el polietileno:



La mayoría de los radicales son tan reactivos que sólo pueden existir en soluciones extremadamente diluidas.

ⁱ La expresión "mero" se emplea para designar a la unidad que se repite en la cadena. Se relaciona o es muy semejante al término monómero, cuyo concepto se encuentra en el glosario de esta sección.

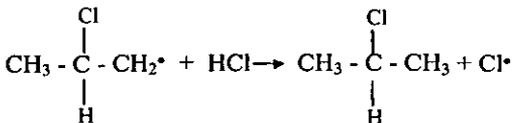
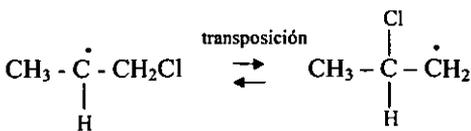
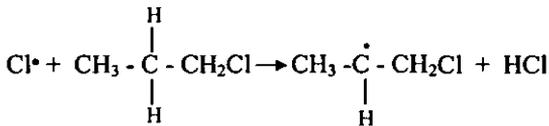
Para preparar un polímero de adición, generalmente se usa un iniciador, es decir, una sustancia que es capaz de comenzar la reacción. Los iniciadores tienen la característica de que por calentamiento se fragmentan formando los llamados radicales libres.

I.5.1.3 Reacciones de fragmentación.

Ocasionalmente, uno de los radicales de la cadena puede sufrir fragmentación. Esta reacción es la inversa de la adición.

I.5.1.4 Reacciones de transposición.

Las transposiciones radicálicas no son muy frecuentes, pero en ocasiones la secuencia de propagación incluye una transposición. Por ejemplo, un átomo de halógeno puede transponerse, como sucede en la reacción del 1-cloropropano con átomos de cloro procedentes del cloruro de hidrógeno:



I.5.2 REACCIONES IONICAS.⁷

De este tipo de reacciones destacan las reacciones en las cuales la cadena tiene aniones o cationes.

En contraste a la polimerización de radicales, la terminación en la polimerización ionica nunca involucra la reacción entre dos cadenas en crecimiento, pero generalmente involucra la reacción de una sola molécula de la cadena. Ejemplos de polimerización que se realizan por este tipo de reacción son: metacrilonitrilo por sodio en amoniaco líquido y el isobutileno por tricloruro de aluminio ($AlCl_3$) o trifluoruro de boro (BF_3).

I.5.3 REACCIONES DE COORDINACIÓN.⁸

En fechas recientes, una cantidad de nombres se habían aplicado a la técnica de polimerización que han llegado a ser conocida como Ziegler o catalizadores Ziegler-Natta. Algunos han resaltado las características estereoregulantes de algunas de estas polimerizaciones, pero que no han sido una característica esencial. El término poli-insersión aún es usado, sugiriendo la propagación de la cadena mediante la inserción de un monómero entre el catalizador y la cadena polimérica al cual es agregado, pero el término polimerización por coordinación, usado recientemente para sugerir las características esenciales de un complejo coordinado con el catalizador, ha permanecido y ha sido justificado por el estudio de mecanismos.

La polimerización por coordinación está lejos de ser sencilla en términos de mecanismo, cinética o aplicación. Los catalizadores más importantes son sólidos, empleándose para sistemas de polimerización heterogénea, pero están conociéndose sistemas de catalizadores solubles. Adicionalmente surgen complicaciones al estudio de sistemas de coordinación porque el mismo catalizador, bajo otras condiciones puede iniciar mecanismos de polimerizaciones catiónicas, aniónicas o incluso por radicales libres. Algunas ocasiones la polimerización por coordinación se lleva a cabo usando catalizadores en forma de un slurryⁱⁱ de pequeñas partículas sólidas en un medio inerte (un proceso de lecho fluidizado) o soportado en un catalizador sólido.

ⁱⁱ Slurry es un término inglés empleado para describir la fase formada por la suspensión de un sólido en un líquido en un medio de reacción.

La mayoría de los monómeros pueden polimerizarse por más de un mecanismo, incluyendo la polimerización coordinada; por ejemplo: etileno, estireno. En la tabla 1.3 se observa el mecanismo de polimerización que pueden seguir diferentes monómeros.⁹

Tabla 1.3. Tipo de polimerización de adición (en cadena) recomendable para monómeros comunes.

Tipo de monómero	Mecanismos de polimerización			
	Radical	Iónica		Coordinación
		Catiónico	Aniónico	
Etileno	+	+	-	+
Propileno y α -olefinas	-	-	-	+
Isobutileno	-	+	-	-
Estireno	+	+	+	+
Cloruro de vinilo	+	-	-	+
Fluoruro de vinilo	+	-	-	-
Tetrafluoroetileno	+	-	-	+
Éteres vinílicos	-	+	-	+
Ésteres vinílicos	+	-	-	-
Ésteres acrílicos y metacrílicos	+	-	+	+
Acrilonitrilo	+	-	+	-

+ = Es posible la formación de su polímero; - = no reaccionan

Fuente: Freed W. Billmeyer, "*Textbook of polymer science*", tercera edición, ed. John Wiley and sons, USA, 1984, pp. 83.

I.6 APLICACIONES DE LOS POLÍMEROS.

La conformación de un polímero es la que le confiere características específicas, ya que ésta puede presentar estructuras lineales, ramificadas o redes tridimensionales entrecruzadas, por ejemplo, el polietileno lineal tiene gran flexibilidad, dependiendo de su peso molecular se pueden dar usos específicos tales como la elaboración de películas muy delgadas para bolsas con diferentes propiedades mecánicas; por el contrario, el nylon es un material de ingeniería cristalino que presenta gran dureza y resistencia mecánica esto permite que sea usado en la elaboración de piezas mecánicas; otra característica importante que exhiben los polímeros son las fuerzas intramoleculares y la energía de cohesión, por ejemplo si estas fuerzas son bajas los polímeros normalmente tienen propiedades asociadas con elastómeros, por el contrario si las fuerzas son muy altas los materiales tienen altas resistencias al esfuerzo y propiedades típicas de las fibras, especialmente donde la simetría molecular es favorable a la cristalización.

I.7 BREVE HISTORIA DE LOS POLÍMEROS.¹⁰

I.7.1 PRIMEROS ESTUDIOS DE LOS POLÍMEROS.

En 1826 Faraday realiza un reporte del hule natural preparado a partir de un hidrocarburo con una relación Carbono-Hidrógeno (C:H) de 6.812.

En 1832 Christian Schonbein produce nitrocelulosa por la disolución de fibras naturales en ácido nítrico.¹¹

En 1839 se descubre el proceso de vulcanización por Charles Goodyear.¹²

En 1839 se procesa celulosa.

En 1868 John e Isaiah Hyatt agregaron alcanfor a la nitrocelulosa y producen celuloide.¹³

En 1884 fue inventado el rayón por el Conde Louis Hilaire de Chardonnet.¹⁴

En 1905 Leo Baekeland produce el primer polímero sintético que fue la Baquelita mediante la reacción de fenol y formaldehído.

I.7.2 LOS INICIOS DE LA INDUSTRIA DE LOS POLÍMEROS.

En 1907 Faben Fabriquen inicia pruebas con isopreno, para 1912 posee dos patentes para la polimerización de isopreno.

En 1910 se da inicio a la producción industrial de baquelita.

En 1935 E.I. Du Pont's y Wallace Carothers desarrollan el nylon.¹⁵

I.7.3 POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES.

Este tipo de polimerización por adición involucra reacciones en cadena en la cual la cadena lleva una sustancia reactiva con un electrón desapareado llamado radical libre. Un radical libre se forma generalmente por la descomposición de un material relativamente inestable llamado iniciador. El radical libre es capaz de reaccionar para abrir dobles enlaces en un monómero vinílico y añadirse a éste, con un electrón remanente desapareado. En muy poco tiempo más monómeros se añaden sucesivamente a la cadena. Finalmente dos radicales libres reaccionan para inhabilitar la actividad de crecimiento de cada uno y formar una o más moléculas de polímero.

En los años 20's Staudinger encuentra que la migración de hidrógenos es lo que produce los radicales libres (valencias libres). Staudinger sienta las bases de la Química macromolecular al encontrar que estos productos podrían obtenerse por síntesis y que había la posibilidad de fabricarlos a diferentes grados de polimerización.

En 1945 Flory introduce el concepto de transferencia de enlace. Posteriormente, Marvel realiza los primeros estudios de copolimerización.

I.7.4 POLIMERIZACIÓN IÓNICA Y COORDINADA.

La técnica de polimerización coordinada conduce a la producción de polímeros con estructuras estereoespecíficas inusuales. Ziegler y Natta fueron quienes desarrollaron los catalizadores para la nueva polimerización con polvos estereoregulantes únicos, denominándose *catalizadores Ziegler-Natta*. Los catalizadores Ziegler-Natta son complejos por la interacción de alquilos de metales de los grupos I-III en la tabla periódica con haluros y otros derivados de metales de transición de los grupos IV-VIII.

Con los catalizadores Ziegler bajo otras condiciones, se pueden inicializar mecanismos de polimerizaciones catiónicas, aniónicas o incluso por radicales libres¹⁶.

A principios de los 30's se realiza la polimerización basada en catalizadores para producir estireno.

La polimerización aniónica llega a ser importante con el descubrimiento del catalizador metálico en la conversión de dienos a resinas. En 1934, la polimerización de butadieno inicializada por butil-litio hecha por Ziegler y un grupo de colaboradores para llegar a la conclusión de las adiciones en los lugares 1,2 y 1,4.

En los años 30's Ziegler comenzó a estudiar la adición del etileno a LiAlH_4 (tetrahidruro de litio). Siguiendo una serie de experimentos resultando sorprendentemente fructíferos, Ziegler encontró que el etileno puede ser polimerizado a presión atmosférica y temperatura ambiente en un sistema catalítico heterogeneo para producir cadenas no ramificadas (polietileno de alta densidad).

En 1945, Natta explica la polimerización de propileno por el proceso Ziegler.

En 1955, el grupo de Natta reporta la conformación de enlaces en los cristales de polivinilo isotáctico y da la versatilidad de la polimerización coordinada para la preparación del primer polímero sindiotáctico de butadieno por una polimerización con una adición predominante 1,4 cis ó 1,4-trans-monomero; y de una resina de polipropileno.

1.7.5 CATALIZADORES DE METALOCENO.¹⁷

El metalloceno es un catalizador empleado para la producción de polietileno y polipropileno. Similar al catalizador Ziegler, este contiene un átomo metálico que ataca al doble enlace carbono-carbono (C-C), proporcionando espacios de enlace electrónico con otro monómero. Este tipo de catalizador produce polietileno con un control de encadenamiento de los enlaces.

Con los catalizadores de metalloceno el polietileno es más resistente a desgarres y el polipropileno es más duro, cristalino y transparente, además de otras ventajas sobre los catalizadores convencionales.

En 1957 se realiza la primera polimerización con catalizador de metalloceno por Natta y Brelow.

En 1967 Kamisky introdujo agua dentro de un reactor con metallocenos, lo cual incrementó tremendamente la reacción (en su cinética), incrementando las investigaciones hacia este tipo de catalizadores.

En 1983 se emplea una mezcla de metallocenos para el control de la amplitud del peso molecular.

En 1989 se emplea un nuevo catalizador denominado monociclopentadienil metalloceno.

I.8 GLOSARIO:

OLEFINAS. Hidrocarburos simples, compuestos por átomos de carbono e hidrógeno, y con dobles enlaces carbono-carbono (C-C). Ejemplos de estos son el etileno, el propileno y el isobutileno.

POLÍMERO. Es una macromolécula formada por muchas unidades o partes repetitivas simples llamados monómeros, en algunos casos la repetición es lineal, ramificada o en forma de red tridimensional.

MONÓMERO. Unidad estructural formada por un grupo de átomos. Se le denomina monómeros a las moléculas de tamaño normal que se emplean para la fabricación de polímeros.

GRADO DE POLIMERIZACIÓN. Es el número de unidades estructurales (monómeros) presentes en una macromolécula (polímero), se define por la relación.

$$DG = \frac{\overline{M}_n}{M_o}$$

Donde: M_o : peso molecular del monómero.

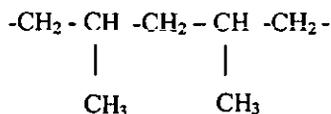
\overline{M}_n : peso molecular del polímero.

POLÍMERO DE HOMOCADENA. Es una macromolécula en la cual la cadena principal está formada por una sola especie monomérica, esta macromolécula puede ser lineal o ramificada.

POLÍMERO DE HETEROCADENA. Es una macromolécula en la que existen dos o más unidades estructurales distintas en su conformación, los puede haber en bloque, al azar, también pueden ser lineales o ramificados.

CONFIGURACIÓN. Es un arreglo determinado por el enlace químico en la molécula, por ejemplo isómeros cis y trans, esta no puede ser modificada o alterada si los enlaces químicos son rotos o modificados.

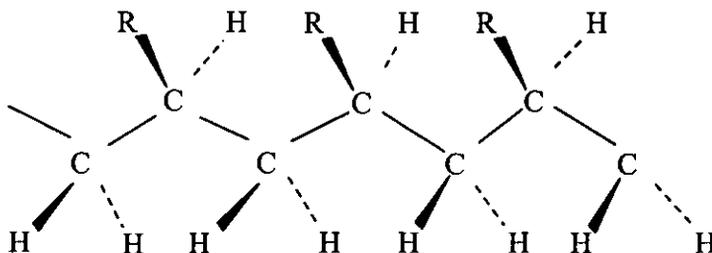
TACTICIDAD. Es una clasificación que se da a los polímeros de acuerdo a su disposición en el espacio, un ejemplo de este tipo de compuestos es el polipropileno:



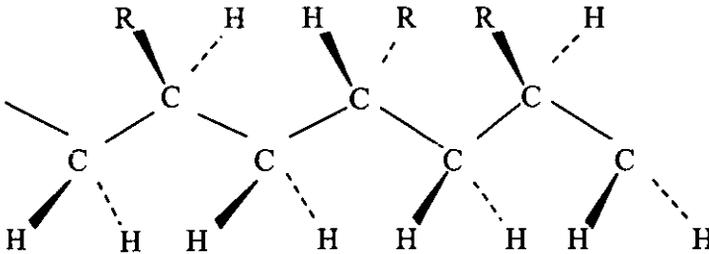
Las formas más comunes de tacticidad que se presentan son: la isotáctica, sindiotáctica y la atáctica.

ATÁCTICO. Es la disposición al azar que toman las moléculas.

ISOTÁCTICO. Cuando el monómero contiene un átomo de carbono de la cadena principal con dos sustituyentes diferentes que muestran la misma configuración estérica a lo largo de la cadena. Continuando con el ejemplo del polipropileno:



SINDIOTÁCTICO. Cuando los dos sustituyentes se presentan alternativamente con dos configuraciones estéricas opuestas. El polipropileno sindiotactico se representa:



DISTRIBUCIÓN DE PESO MOLECULAR. Es una medida de la uniformidad del polímero relativa al peso molecular. Los polímeros compuestos de moléculas relativamente del mismo peso molecular tienen una Distribución de Peso Molecular Estrecho (DPME).

AMPLITUD DE PESO MOLECULAR. Los polímeros formados por moléculas que tienen pesos moleculares que varían ampliamente, son polímeros de distribución de peso molecular amplia (DPMA). Las resinas de polietileno con distribución de peso molecular estrecha (DPME) hacen que los productos tengan mayor resistencia al impacto, más brillo y mejor tenacidad que aquellas con distribución de peso molecular amplia (DPMA). Sin embargo, las resinas con distribución de peso molecular amplia presentan en la práctica una mejor procesabilidad y por lo tanto son bien aceptadas a nivel industrial.

I.9 BIBLIOGRAFÍA.

- ¹ Ernesto Ureta Barrón, "Polímeros", ANUIES, México 1975, Ed. EDICOL, S.A., pp. 7-10.
- ² W. A. Pryor, "Introducción a la química de los radicales libres", Ed. Alhambra, S. A., Madrid, España, pp. 120.
- ³ <http://www.edigital.es/anaip/cifras.htm>.
- ⁴ Freed W. Billmeyer, "Textbook of polymer science", tercera edición, Ed. John Wiley and sons, USA, 1984, pp.486-487.
- ⁵ Idem[4], pp. 350,351.
- ⁶ Idem[4], pp. 506, 507.
- ⁷ Idem[4], pp. 82-91.
- ⁸ Idem[4], pp. 91-99.
- ⁹ Idem[4], pp.82, 83.
- ¹⁰ "Concisse encyclopedia of polymer science and engineering", History of polymer science, USA, pp. 452-455.
- ¹¹ <Http://www-classes.usc.edu/engr/ms/125/MDA125/polymers/index.htm>.
- ¹² Idem [11].
- ¹³ Idem [11].
- ¹⁴ Idem [11].
- ¹⁵ Dr Miguel Uribe Velasco, Pierre Y. Mehrenberger, "Los polímeros, síntesis y caracterización", Ed. Limusa, México, 1980, pp. 2.
- ¹⁶ Idem[4], pp. 91.
- ¹⁷ <http://www.calpoly.edu/~drjones/metallocenes/index.html>

CAPÍTULO II
POLIETILENO.

II. POLIETILENO.

II.1 INTRODUCCIÓN.

Los polietilenos son resinas termoplásticas producidas por procesos de alta o baja presión al utilizar sistemas catalíticos sofisticados; esto da como resultado una familia de polietilenos: Polietileno de Baja Densidad (PEBD), Polietileno de Alta Densidad (PEAD), Polietileno Lineal de Baja Densidad (PELBD), Polietileno de Alto Peso Molecular (PEAPM), Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM); que tiene diferentes comportamientos y características de funcionalidad.

El polietileno es el termoplástico que más se produce y el que más se utiliza actualmente en todo el mundo,¹ con una producción global estimado en 1998 de cerca de 50 millones de toneladas.²

II.2 BREVE HISTORIA DEL POLIETILENO.

II.2.1 PRIMEROS ESTUDIOS DEL POLIETILENO.³

En 1898 Von Pechman obtiene el primer polietileno a partir de diazometano. En 1900, Bamberger y Tschirmer analizaron un producto similar, encontrando que tenía la siguiente fórmula: $-(CH_2)_n-$, y lo llamaron "polimetileno".

El polietileno fue obtenido accidentalmente de los estudios a alta presión del etileno, que Michaels realizó en Amsterdam. Este fue un hallazgo afortunado que aprovechó Gibson para producir polietileno, a partir de una mezcla de etileno y benzaldehído. Para 1935 en Inglaterra los químicos e ingenieros W.Faucett, G Paton, W. Perrin y G. Williams, polimerizaron etileno utilizando altas presiones y temperaturas.

II.2.2 INICIOS DE LA INDUSTRIA DEL POLIETILENO.⁴

En 1938 La empresa británica Imperial Chemical Inc. (ICI) empieza la fabricación del PEBD a nivel industrial.

En 1952, las investigaciones de Ziegler y Natta en Europa y dos compañías petroleras en los Estados Unidos, dio como resultado el descubrimiento de la tecnología para producir PEAD basada en el uso de catalizadores metálicos de transición, a presiones y temperaturas relativamente bajas. El PEAD producido con éstos catalizadores estaba compuesto de largas cadenas de polímero lineal, en contraste a las cadenas altamente ramificadas del polímero producido en ese tiempo mediante el proceso de alta presión usado por ICI. Ésta nueva estructura lineal permitió producir polietileno con una densidad más alta, lo cual permitió expandir el campo de aplicación del nuevo polietileno (ver figura 2.1).

En 1954, Phillips desarrolló el proceso de PEAD basado en los catalizadores de óxido de cromo soportado en sílice, que pronto llegó a ser el proceso de producción dominante a nivel mundial.⁵ El descubrimiento de un proceso práctico para la fabricación comercial del PEAD resultó en el rápido crecimiento en aplicaciones comerciales de este producto.

A lo largo de los 60's y gran parte de los 70's el PEBD se produjo casi totalmente con catalizadores por radicales libres en procesos a alta presión, en tanto que el PEAD fue producido con catalizadores metálicos de transición en procesos a baja presión.

En 1980, Union Carbide anunció el desarrollo del proceso UNIPOL que utiliza una fase gaseosa y catalizadores de transición metálicos, en tanto que Dow Chemicals y Du Pont anunciaron planes para utilizar las tecnologías del proceso en fase solución para producir cantidades adicionales de PELBD.

En los 80's se diseñaron plantas con procesos a bajas presiones. La decisión de Union Carbide de licenciar a otras compañías aceleró ésta transición.

II.2.3 AVANCES RECIENTES DE LA INDUSTRIA DEL POLIETILENO.⁶

La constante evolución de las tecnologías para producir polietileno se debe en gran parte al deseo de mejorar la arquitectura molecular para incrementar el rendimiento de los polímeros.

Primero los polietilenos de alta presión y más tarde los de Ziegler y Natta, consistieron de una amplia gama de composiciones de copolímeros y pesos moleculares. La distribución de peso molecular amplia (DPMA) mostró que más de una reacción estaba ocurriendo durante la polimerización. Los polímeros de Ziegler y Natta tienen un amplio rango de pesos moleculares y una incorporación aleatoria del comonomero, debido a múltiples sitios activos.

En contraste, los catalizadores de metalloceno pueden controlar la distribución de comonomero y peso molecular e incorporar una variedad de monómeros. Hasta la fecha, el uso de este tipo de catalizadores ha resultado en polímeros con una distribución de peso molecular estrecha (DPME).

Debido a que el catalizador de metalloceno controla el tamaño de la cadena por la adición de grupos donante de electrones, aún bajo la presencia de macromoléculas. Mediante el uso de catalizadores de metalloceno, se pueden producir los diferentes productos de PEBD que se deseen y polietileno más resistente a las rasgadas.⁷

II.3 CLASIFICACIÓN Y ESTRUCTURA DE LAS PRINCIPALES VARIEDADES DE POLIETILENO.

La industria de los plásticos tiende a separar los tipos de polietileno en dos grupos basados en la densidad del polímero. Los polímeros que tienen densidades comprendidas entre 0.915 y 0.940 g/cm^3 se les llama polietilenos de baja densidad (PEBD); aquellos cuyas densidades están por arriba de 0.940 g/cm^3 se llaman polietilenos de alta densidad (PEAD). Durante los 80's, la producción y uso de un nuevo tipo de polietileno, llamado polietileno lineal de baja densidad (PELBD) sufrió un enorme incremento. El nombre de ésta nueva familia se deriva por la forma de la estructura molecular del polímero, que bien parece la estructura del PEAD pero tiene pequeñas ramificaciones y se asemeja al PEBD. En la figura 2.1 se muestran las estructuras moleculares simplificadas de los principales tipos de polietileno.

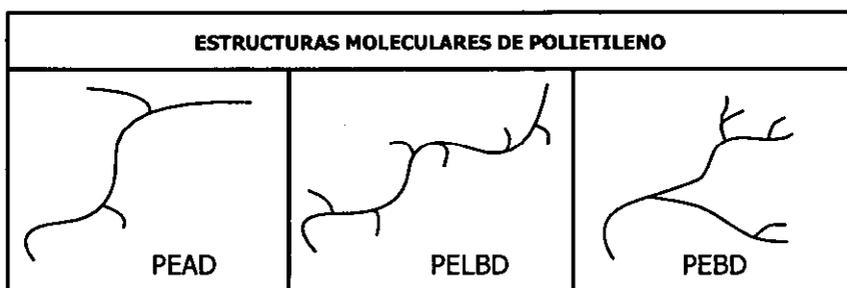


Figura. 2.1. Estructuras moleculares simplificadas de polietileno de baja densidad (PEBD) catalizado mediante radicales libres, polietileno de alta densidad (PEAD) y el polietileno lineal de baja densidad (PELBD) catalizados mediante metales de transición.

El Polietileno de alta densidad y alto peso molecular de (PEAD-APM) se caracteriza por que su longitud de cadena es mayor y por consiguiente, su peso molecular promedio se encuentra entre 200,000 y 500,000 g/gmol y su densidad se encuentra en el rango de 0.944 a 0.954 g/cm^3 .

El Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) tiene un peso molecular entre 3'000,000 y 6'000,000 g/gmol , es un material altamente cristalino y su propiedad más importante es la resistencia a la abrasión.

II.4 QUÍMICA Y PROPIEDADES QUÍMICAS.

El polietileno se fabrica mediante la polimerización de moléculas de etileno. La combinación adecuada de etileno y catalizadores, da como resultado una reacción en las cadenas carbono-carbono (C-C) que van produciendo grandes moléculas poliméricas. También se pueden agregar varios comonómeros en los sitios activos de la cadena para cambiar las propiedades del polímero.

Los dos tipos de catalizadores más comunes utilizados comercialmente en la fabricación del polietileno son los catalizadores metálicos de transición y de radicales libres. Los catalizadores de radicales libres se utilizan junto con los procesos de alta presión, y los catalizadores de metales de transición generalmente son utilizados en procesos de baja presión.

II.4.1 CATALIZADORES DE RADICALES LIBRES.

Los radicales libres generados ya sean por la reacción del oxígeno con etileno o de la descomposición de varios peróxidos orgánicos proporcionan los sitios activos necesarios para el crecimiento de las moléculas de polietileno. Éstos radicales libres se adicionan al etileno o a otras moléculas de comonómero en una reacción de propagación para formar cadenas de polímero. El crecimiento de la cadena del polímero es finalizado por las moléculas transferidas a la cadena, como el hidrógeno, reaccionando en el sitio activo. El acoplamiento de radicales libres también provoca el fin de la reacción de polimerización. Debido a la alta actividad de los radicales libres, ocurre una reacción lateral en la cual el sitio activo al final de la cadena reacciona con otra cadena de polímero. Esto ocasiona ramificaciones tanto en la cadena corta como en la cadena larga. Puesto que la reacción es al azar, la formación de éstas ramificaciones de cadena larga limita la densidad del polietileno con radicales libres hasta por debajo de 0.940 g/cm^3 . Lo cual es la razón por la que los procesos catalizados mediante radicales libres de alta presión históricamente han sido llamados procesos de PEBD.

También se producen un número de copolímeros en los procesos de alta presión catalizados mediante radicales libres combinando comonómeros no olefinicos con etileno. La incorporación de éstos comonómeros altera ciertas propiedades del producto para satisfacer las necesidades del mercado. Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo proporciona una mejor claridad en sus productos y una mejor flexibilidad a baja temperatura, resistencia al impacto y resistencia al agrietamiento por esfuerzo. Los copolímeros de etileno-etilacrilato y de etileno-metacrilato tienen una cristalinidad más baja, mejor flexibilidad e índices de fusión más bajos que los homopolímeros convencionales producidos con catalizadores de radicales libres.

Los copolímeros de etileno y de ácido acrílico o ácido metacrílico son productos deseados debido a su excelente claridad, requerimientos de sellado al calor más bajo y adhesión a sustratos polares.

II.4.2 CATALIZADORES DE METALES DE TRANSICIÓN.

En el caso de los procesos catalizados mediante los metales de transición, los sitios activos necesarios para el crecimiento de moléculas de polietileno son proporcionados por los enlaces de metal-carbón generados mediante la alquilación de compuestos de metales de transición, tales como el tetracloruro de titanio ($TiCl_4$), con un metal alquilado, tal como el trietilo de aluminio (AlR_3). Los sitios activos también pueden ser generados mediante la reducción de una olefina utilizando un catalizador soportado en un óxido metálico. En ambos casos la reacción de propagación para la formación de una cadena tiene lugar en los sitios activos mediante monómeros de etileno y comonómeros de coordinación e inserción. Puesto que cada molécula de monómero y comonómero que entra en la cadena de polímero debe quedar bajo la influencia del catalizador, las cadenas de polímero resultante son lineales, con pocas ramificaciones. Frecuentemente se usa hidrógeno para limitar el crecimiento de la cadena del polímero.

La ausencia de ramificaciones en cadenas largas de polietileno significará que los polímeros de alta densidad pueden ser obtenidos en procesos que utilicen catalizadores de metales de transición. Los catalizadores de metales de transición facilitan la producción de polietileno con densidades mayores a 0.960 g/cm^3 ; sin embargo, también pueden ser producidos copolímeros

con densidades más bajas mediante la incorporación de varios comonómeros, incluyendo 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, lo que se refleja en la formación de ramificaciones de cadena corta a lo largo de la cadena principal. Los polietilenos con densidades aún más bajas de 0.910 g/cm^3 han sido producidos comercialmente también utilizando catalizadores de metales de transición.

II.4.3 PROPIEDADES QUÍMICAS.

Los grados comerciales disponibles tienen densidades que generalmente están en el intervalo de 0.910 hasta 0.960 g/cm^3 .

La capacidad de variar las propiedades del polietileno en un gran intervalo, es el resultado de la aplicación del material en una gran variedad de productos. Esta capacidad en combinación con el "know-how" de producción resulta en la definición de un gran mercado de uso final tal como se muestra en la figura 2.2.

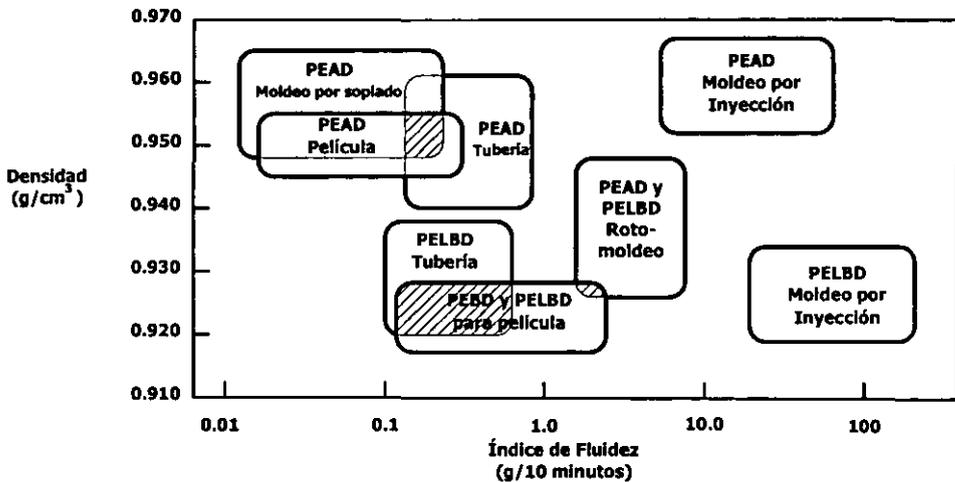


Figura 2.2. Definición de las mayores aplicaciones de mercado de polietileno por densidad e índice de fluidez.⁹

II.5 MATERIAS PRIMAS.

El etileno es la materia prima principal para la obtención de polietileno, también existe polietileno copolímero, que además del etileno, contiene butadieno, hexeno u octeno.¹⁰

II.5.1 ETILENO.

El etileno, también llamado eteno tiene un doble enlace carbono-carbono (C-C) y su estructura condensada esta representada por $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$. Para que el etileno sea polimerizado requiere de una pureza de más de 99.5%.

A pesar de que algunos polietilenos (homocadena) se producen a partir únicamente de etileno, muchos grados comerciales de polietileno son en realidad copolímeros de etileno y otros comonómeros (heterocadena).

II.5.2 COMONÓMEROS.

Los comonómeros no olefinicos, tales como el acetato de vinilo, los ésteres acrílicos y los ácidos acrílicos pueden ser copolimerizados con el etileno y catalizadores de radicales libres bajo condiciones de alta presión. Estos copolímeros se usan en aplicaciones de productos que requieren propiedades modificadas en comparación con los homopolímeros de etileno. El propileno se utiliza como un comonómero en ambos procesos, tanto de radicales libres como también en los catalizados por metal de transición.

Las α -olefinas, incluyendo el 1-buteno, el 1-hexeno y el 1-octeno, se utilizan en combinación con catalizadores de metales de transición para producir copolímeros de polietileno con densidades alrededor de los 0.960 g/cm^3 .

Durante los 80's el rápido crecimiento en la producción y uso de PELBD dió como resultado el crecimiento en el uso de α -olefinas como comonomeros. El uso de 1-hexeno como comonomero se ha incrementado debido a las propiedades superiores que han demostrado los polietilenos producidos con esta base en su uso final.

II.6 QUÍMICOS.¹¹

II.6.1 CATALIZADORES.

Los peróxidos orgánicos proporcionan la fuente inicial de radicales libres utilizadas en el proceso de alta presión. La selección adecuada del peróxido orgánico es importante debido a las extremas presiones y temperaturas del proceso de polimerización. Los peroxiésteres encuentran amplia aplicabilidad debido a su amplio intervalo de reactividad y solubilidad. La selección del peróxido también está fuertemente influenciada por consideraciones de seguridad involucradas con el almacenamiento. La norma de la National Fire Protection Association (NFPA) 432 "*Code for the storage of organic peroxide formulations*", recomienda las medidas de seguridad que se deben de tomar para el almacenamiento de este tipo de compuestos.¹²

Las formulaciones exactas utilizadas comercialmente para los catalizadores metálicos de transición generalmente no se reportan debido a la naturaleza de la información. Los haluros, los oxihaluros y los alcóxidos o ésteres del titanio, del vanadio y del circonio pueden ser usados para proporcionar el metal de transición componente de los catalizadores tipo Ziegler. Ejemplos comunes de compuestos organometálicos utilizados en la preparación de catalizadores tipo Ziegler incluyen a los hidruros, a los reactivos de Grignard, a los hidruros de metal alcalino y aluminio, a los borohidruros de metal alcalino, a los hidruros de metal alcalino y a los hidruros de metal de tierras alcalinas. Varios compuestos de cromo proporcionan el componente del metal de transición para los catalizadores de metal de transición con base de cromo.

Los componentes de los catalizadores de metal de transición pueden estar soportados en mezclas o formando complejo con otros compuestos. Los soportes de compuestos de magnesio o dióxido de silicio han sido desarrollados hasta haber incrementado la actividad del catalizador a un nivel tal que la remoción del catalizador o los pasos de neutralización ya no son comúnmente requeridos en los actuales procesos de fabricación del polietileno.

II.6.2 ADITIVOS.

Comúnmente se agregan varios materiales al polietileno para modificar sus propiedades; los tipos y cantidades de estos aditivos varían grandemente dependiendo del tipo de polietileno y del uso final de su aplicación. Los antioxidantes tales como los fenoles refrenados se agregan en pequeñas cantidades para inhibir o restaurar la oxidación y la degradación del polímero. Pueden incorporarse fosfitos y/o estearatos para mejorar el proceso y la estabilidad térmica. Agentes deslizantes, tales como los ésteres de los ácidos grasos modificados, se agregan frecuentemente para proporcionar superficie de lubricación durante e inmediatamente después del proceso. Los agentes antibloques, tales como dióxido de silicio finamente dividido o silicatos, se incorporan frecuentemente para evitar que las superficies o productos acabados de película se adhieran.

II.7 PROPIEDADES FÍSICAS.

Por sus propiedades combinadas de excelente tenacidad, resistencia química, flexibilidad, procesabilidad, capacidad de sellado, así como propiedades eléctricas, ópticas y de permeabilidad al agua, el polietileno es el material de mayor elección en miles de aplicaciones en productos plásticos. Las propiedades finales del uso definitivo del polietileno pueden ser controladas y ser variadas de antemano cambiando el peso molecular promedio, la densidad y la distribución del peso molecular a través de la manipulación de variables en su proceso de producción de tal forma que existen en el mercado una gran cantidad de productos de polietileno.

La densidad generalmente se mide en gramos por centímetro cúbico y es función de la longitud y número de ramificaciones de las cadenas laterales en la cadena principal del polímero.

Aumentando la densidad aumenta la cristalinidad, la rigidez, la resistencia a la tensión, la resistencia a la abrasión, el punto de ablandamiento y la dureza del producto. Disminuyendo la densidad aumenta la resistencia al goteo, la claridad, la permeabilidad y la resistencia al impacto.

El peso molecular promedio se mide por el índice de fluidez (IF) y se determina midiendo la cantidad de polímero fundido que fluye a través de una restricción conocida bajo un conjunto de condiciones dadas. Ésta medición de flujo fundido generalmente se reporta en unidades de gramos por 10 minutos y está inversamente relacionada con el peso molecular promedio del polímero. Grados comerciales de polietileno tienen índices de fluidez (IF's) cuyo intervalo va generalmente desde 0.01 g/10min hasta más allá de 100 g/10min que representa un intervalo en el peso molecular promedio desde alrededor de 300,000 hasta alrededor de 30,000 g/gmol. Aumentando el peso molecular (bajando el IF) aumenta la resistencia al impacto, la resistencia al goteo, la resistencia al agrietamiento por esfuerzo ambiental pero disminuye la temperatura de fragilidad. Aumentando el peso molecular también aumenta la viscosidad, lo que provoca que la resina se endurezca en el proceso de transformación al producto terminado.

Durante la producción del polietileno, las variables de operación se controlan para dar la densidad, el peso molecular promedio y la distribución del peso molecular deseados. La elección de las variables debe hacerse entre las condiciones que dan las mejores propiedades de uso final y aquellas condiciones que dan el mejor procesamiento del producto en los equipos de los clientes. La capacidad de variar las propiedades del polietileno más allá de un amplio intervalo ha resultado en un enorme número de aplicaciones del material.

El polietileno con distribución de peso molecular amplia (DPMA), es generalmente más fácil de procesar en equipos de transformación debido a sus temperaturas más bajas y a la menor energía requerida durante su transformación.

II.8 USOS.

El PEBD tiene aplicación dentro del sector de envase y empaque, destacando su utilización en bolsas, botellas, envases industriales, laminaciones, películas para forro, películas encogibles, recubrimientos, sacos y costales, tapas para botella y otros. En la construcción se puede encontrar en tubería (conduit), en agricultura como película para invernadero y tubería de riego. En la industria eléctrico-electrónica se utiliza como aislante para cables y conductores, cable de alta frecuencia, material dieléctrico, juguetes pequeños y otros productos.

El PEAD cuenta con un número variado de aplicaciones; en el sector de envases y empaques se utiliza en bolsas para mercancía, bolsas para basura, botellas para la leche y yoghurt, cajas para el transporte de botellas, envases para productos químicos, empaque para jardinería, detergentes y limpiadores; frascos para productos cosméticos y capilares, etc; en la industria eléctrica se usa como aislante de cable y alambre, para conexiones y cuerpos de bobina. En la industria automotriz se usa en recipientes para aceite y gasolina, conexiones y tanques para agua, además de tubos y mangueras. Otros usos son: artículos de cordelería, bandejas, botes de basura, cubetas, platos, redes para pescar, regaderas para aceites minerales y agua, tejidos técnicos y tapicerías, tinas de baño para bebé, juguetes, etc.

El PELBD tiene propiedades y aplicaciones intermedias entre el PEAD y al PEBD, por lo cual ha estado cubriendo aplicaciones que antes eran exclusivas de otros polietilenos y en algunos casos esta desplazandolos. En el sector de envases y empaques su aplicación principal es el de película y lámina. Se puede encontrar en aplicaciones como película encojible, película estirable, bolsas grandes de uso pesado, en contacto con alimentos empacados al vacío, como carnes frías y quesos, en coextrusiones con poliamidas. Debido a que se requiere baja permeabilidad de gases, para bolsas de hielo y pañales desechables. En la agricultura tiene usos como: acolchado agrícola, para protección y control de la maduración de las pencas de plátanos, en invernaderos y otros. En México la producción de esta resina es nula y se recurre a la importación.

II.9 USOS FUTUROS EN MÉXICO.

El mercado mexicano usa mezclas de polietilenos en la producción de artículos finales, aumentando la eficiencia de los equipos y la calidad de los productos. Al agregar mezclas de hasta 30% de PELBD se logran reducir significativamente los costos de inversión así como el consumo de energía.

Las nuevas necesidades de una red de distribución de gas en la zona metropolitana abre una gran posibilidad de desarrollo a la producción de tubería de polietileno usando de PEAD, PELBD o ambos. Los sistemas de distribución de gas han tenido un gran auge en Sudamérica y se tiene la perspectiva de que esta tecnología se consolide en México.¹³

II.10 ESPECIFICACIONES DE POLIETILENO PRODUCIDO POR LAS FILIALES DE PEMEX-PETROQUÍMICA.

En los polietilenos producidos por las filiales de Pemex-petroquímica, la densidad y el índice de fluidez son los principales parámetros utilizados para diferenciar a un tipo de polietileno de otro, como se muestra en la figura 2.3. Como puede apreciarse, las primeras dos cifras del tipo de polímero se refieren a la densidad y las últimas tres al índice de fluidez, la figura 2.3 muestra un ejemplo con el tipo PX-18450 G.

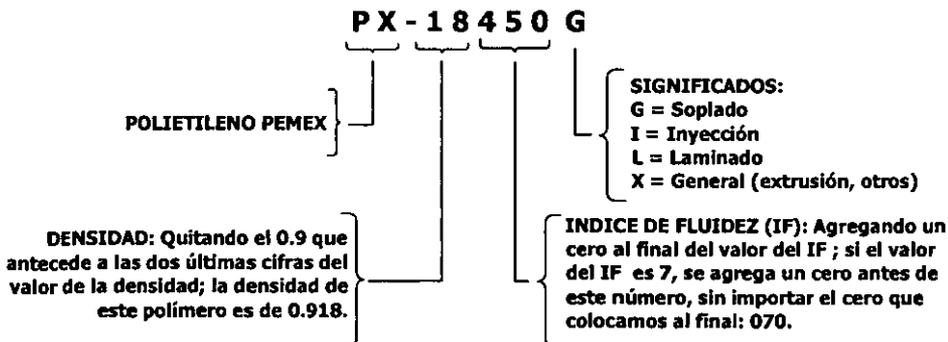


Figura 2.3. Ejemplo de la especificación de polietileno producido por filiales de Pemex-petroquímica.¹⁴

Con respecto a la densidad y el IF, se considera el promedio dentro de un intervalo previamente establecido. En el caso del PEAD, las siglas que aparecen son: PADMEX que significa polietileno de alta densidad de Pemex, siendo esto equivalente a las siglas PX que anteriormente se explicaron.

Aún cuando son pocos los grados de polietileno producidos y comercializados por las filiales de Pemex-petroquímica estos tienen aplicación en casi todos los procesos de transformación como lo son la extrusión, la inyección y el soplado. La excepción la constituye el proceso de rotomoldeo para el cual Pemex no dispone de ningún grado con aplicación en este proceso.

En las tablas 2.1 y 2.2 se muestran las especificaciones de los polietilenos producidos por las filiales de Pemex, así como sus aplicaciones.

Tabla 2.1. Especificaciones del PEBD producido por las filiales de Pemex-petroquímica.¹⁵

ESPECIFICACIÓN	PX-20020-X	PX-21200-I	PX-20020-P	PX-17070-L	PX-18450-G
Densidad (g/cm ³)	0.9195-0.922	0.920-0.922	0.9195-0.923	0.917-0.919	0.918-0.921
Índice de fluidez (g/10 min.)	1.70-2.40	17.0-25.0	1.7-2.4	6.0-8.0	40.0-50.0
Color	A	A	A	A	A
Corte	A	A	A	A	A
Contaminación	A	A	A	A	A
Película	A	-	A	A	-
Nebulosidad (%) ⁱ	5	-	6	-	-
Claridad ⁱ	22	-	22	-	-
Brillo ⁱ	70	-	70	-	-
Resistencia al impacto (g) ⁱ	150	-	150	-	-
Antioxidante	-	-	Contiene	-	-
Antibloqueo	-	-	Contiene	-	-
Deslizante	-	-	Contiene	-	-
Alargamiento:					
longitudinal	-	-	-	-	-
transversal	-	-	-	-	-
Observaciones	No lleva aditivos incorporados	-	También lleva aditivos y antiestáticos	Excelente adhesión a cualquier sustrato	-
i = en película de 0.0038 cm de espesor					

Fuente: Tesis: Pérez Rodríguez Antonio, Rodríguez Galindo Rosa María, "Análisis de la situación del polietileno, caso petroquímica en México", UNAM 1998, pp. 86-88.

(CONTINUACIÓN TABLA 2.1)

ESPECIFICACIÓN	PX-20020-G	PX-20020-G1	PX-22004	PX-22007	PX-CONCENTRADO-P
Densidad (g/cm ³)	0.9195-0923	0.9195-0.923	0.922	0.922	0.92
Índice de fluidez (g/10 min.)	1.70-2.40	1.70-2.40	0.40	0.70	2.0
Color	A	A	-	-	-
Corte	A	A	-	-	-
Contaminación	A	A	-	-	-
Película	T	A	-	-	-
Nebulosidad (%) ⁱ	-	>9.5	-	-	-
Claridad ⁱ	-	-	-	-	-
Brillo ⁱ	-	-	-	-	-
Resistencia al impacto (g) ⁱ	-	-	850 ⁱⁱ	-	-
Antioxidante	-	-	-	-	-
Antibloqueo	-	-	-	-	-
Deslizante	-	-	-	-	-
Alargamiento:					
longitudinal	-	-	900	600	-
transversal	-	-	1100	700	-
Observaciones	-	-	-	-	Alto contenido de deslizantes, antioxidantes, antibloqueo y antiestáticos
Aplicaciones	-	-	Fabricación de sacos	Fabricación de sacos	Aditivo en la extrusión de película de alta claridad
i = en película de 0.0038 cm de espesor ii = en película de 0.2 mm de espesor					

Fuente: Tesis: Pérez Rodríguez Antonio, Rodríguez Galindo Rosa María, "Análisis de la situación del polietileno, caso petroquímica en México", UNAM, 1998, pp. 88-90.

Tabla 2.2. Especificaciones del PEAD producido por las filiales de Pemex-petroquímica.¹⁶

ESPECIFICACIÓN	PADMEX-50003	PADMEX-55010	PADMEX-60003	PADMEX-60120
Densidad (g/cm ³)	0.9580-0.9640	0.9510-0.9550	0.9580-0.9640	0.9585-0.9645
Índice de fluidez (g/10min)	0.19-0.35	0.7-1.0	0.19-0.34	10.0-14.0
Corte (Inspección Pellets)	A/B	A/B	A/B	A/B
Contaminación	A/B	A/B	A/B	A/B
Color	A/B	A/B	A/B	A/B
Antioxidante primario	Contiene	Contiene	Contiene	Contiene
Antioxidante secundario	Contiene	Contiene	Contiene	Contiene
Aditivo ultravioleta	-	-	-	-
Antiácido / Lubricante	Contiene	Contiene	Contiene	Contiene
Resistencia a la tensión en el punto de cedencia (kg/cm)	-	250	290	300
Elongación al punto de ruptura (%)	800	1000	900	700
Módulo de flexión (kg/cm ²)	11000	10000	15000	16000
Resistencia al impacto (kg*cm/cm)	20	25	25	7
Dureza Shore (D)	65	66	70	72
Punto de ablandamiento (°C)	124	122	128	128
Temperatura de fragilidad (°C)	-70	-70	70	-70

Fuente: Tesis: Pérez Rodríguez Antonio, Rodríguez Galindo Rosa María, "Análisis de la situación del polietileno, caso petroquímica en México", UNAM, 1998, pp. 94-96.

(CONTINUACIÓN TABLA 2.2)

ESPECIFICACIÓN	PADMEX- 65050	PADMEX- 55070	PADMEX- 70050	PADMEX- 55007
Densidad (g/cm ³)	0.9635-0.9695	0.955	0.97	0.955
Índice de fluidez (g/10min)	4.0-6.0	7	5	0.7
Corte (Inspección Pellets)	A/B	-	-	-
Contaminación	A/B	-	-	-
Color	A/B	-	-	-
Antioxidante primario	Contiene	-	-	-
Antioxidante secundario	Contiene	-	-	-
Aditivo ultravioleta	Contiene	-	-	-
Antiácido / Lubricante	Contiene	-	-	-
Resistencia a la tensión en el punto de cedencia (kg/cm)	310	260	330	270
Elongación al punto de ruptura (%)	900	1000	900	1000
Módulo de flexión (kg/cm ²)	17000	12000	19000	11000
Resistencia al impacto (kg*cm/cm)	10	10	10	15
Dureza Shore (D)	72	66	74	67
Punto de ablandamiento (°C)	128	122	130	125
Temperatura de fragilidad (°C)	70	-70	-70	70

Fuente: Tesis: Pérez Rodríguez Antonio, Rodríguez Galindo Rosa María, "Análisis de la situación del polietileno, caso petroquímica en México", UNAM, 1998, pp. 97-98.

II.11 GLOSARIO:

TERMOPLÁSTICO. Se llama así a los polímeros que se emblandecen y adaptan nuevas formas cuando se les aplica calor y presión. Una gran cantidad de polímeros lineales o ramificados son termoplásticos.

TERMOFIJO. Se le denomina a los polímeros que por sus redes entrelazadas el artículo final es estable al calor y no se le puede emblandecer o fundirse. Al elevar considerablemente su temperatura sufren degradación.

COPOLÍMERO. Es un polímero que se produce por la adición de dos o más monómeros diferentes.

TENACIDAD. El esfuerzo de tensión de una fibra generalmente es expresado en términos de tenacidad. Tenacidad se define como el esfuerzo por el número de piezas, en donde el número de piezas esta expresado como el peso por unidad de longitud.

NEBULOSIDAD. Para materiales transparentes, nebulosidad es el porcentaje de luz transmitida que pasa a través de un objeto que desvía a el rayo incidente provocando dispersión.

II.12 BIBLIOGRAFÍA.

- ¹ McKetta, John J. "Encyclopedia of chemical processing and design", Ed. John Wiley and Sons, USA, 1993, vol 42 pp. 195-196.
- ² "Encyclopedia'94, special buyers' guide issue", Modern Plastics, Ed. McGraw-Hill, USA, 1994, pp. 17-19.
- ³ Enciclopedia del plástico industrial, capítulo III, "Polietileno", Instituto Mexicano del Plástico Industrial (IMPI), México, 1998, pp. 1.
- ⁴ Idem[1], pp. 196-198.
- ⁵ <http://crtc.caer.uky.edu/text.htm>
- ⁶ <http://www.sciam.com/0597issue/ewenbex3.html>
- ⁷ <http://www.rapra.net/mcamps.htm>
- ⁸ Idem[1], pp. 201.
- ⁹ Idem[1], pp. 201.
- ¹⁰ Idem[2], pp. 2.
- ¹¹ Idem[1], pp. 202-203.
- ¹² <Http://catalog.nfpa.org/cgi-bin/SoftCart.exe>
- ¹³ <http://www.df.gob.mx/noticias/julio99/21a.html>
- ¹⁴ Tesis: Pérez Rodríguez Antonio, Rodríguez Galindo Rosa María, "Análisis de la situación del polietileno, caso petroquímica en México", UNAM, 1998, pp. 81.
- ¹⁵ Idem[14], pp. 86-90.
- ¹⁶ Idem[14], pp. 94-98.

CAPÍTULO III
ASPECTOS DE MERCADO.

III ASPECTOS DE MERCADO.

III.1 INTRODUCCIÓN.

Como parte fundamental de la presente tesis, es necesario conocer los diferentes tipos de polietilenos que tienen una mayor aceptación en el mercado y de esta forma proponer cambios al proceso de la planta que permitan obtener estos productos.

De esta forma se obtuvieron datos de diferentes fuentes informativas a fin de conocer la demanda en México de cada tipo de polietileno, así como realizar en base en estos datos la proyección en la demanda de los tres tipos principales de polietileno. Otros datos importantes que resaltan son los siguientes:

- 1.- Determinar por segmento la aplicación que se le da a los tres tipos de polietileno en México.
- 2.- Determinar el segmento del mercado de polietileno el sector con mayores perspectivas de desarrollo.
- 3.- Determinar la capacidad de producción para la planta una vez modificada.
- 4.- Conocer los precios de venta actuales del mercado.

Todo esto permitirá determinar los riesgos y atractivos de invertir en la modificación y modernización de una planta productora de PEBD en México.

III.2 MARCO DE DESARROLLO.

III.2.1 PANORAMA MUNDIAL DEL MERCADO DE POLIETILENO.

Actualmente, la demanda de polietileno representa aproximadamente el 70% de la demanda total de poliolefinas y el 44% de todas las resinas termoplásticas, además de que utiliza más de la mitad de la producción mundial de etileno en su manufactura.¹ Por otra parte, de acuerdo con cada tipo de polietileno su consumo se ha distribuido en 40% para alta densidad (PEAD), 36% para baja densidad (PEBD) y 24% para el lineal de baja densidad (PELBD).¹ Asimismo, la distribución en el consumo de polietileno por aplicación es la siguiente: 50% en película, 25% en moldeo por inyección y soplado, 4% en recubrimientos, 2% en cable, 4% en tubería y el resto en otras aplicaciones.²

Las empresas productoras y transformadoras de plásticos en general emplean actualmente un 30% menos de materias primas que hace 23 años, debido principalmente a que los envase plásticos pesan hasta un 80% menos que en 1975.³

En otro aspecto, la tendencia de los nuevos desarrollos tecnológicos en materia de polietileno ha sido orientada hacia la producción del PELBD, debido a que es la resina con mayor potencial de crecimiento a escala mundial y promete modificar todo el esquema conocido de polietilenos para películas por soplado y por extrusión.

III.2.2 PANORAMA NACIONAL DEL MERCADO DE POLIETILENO.

La importancia de la industria del polietileno radica en que ésta es una materia prima básica para la elaboración de productos industriales, domésticos, de envases, para la construcción, la salud, el sector agropecuario, etc, que influye grandemente en el desarrollo económico del país.

¹ Estos porcentajes se obtuvieron de la referencia 1 de esta sección, su cálculo se obtiene a partir de la tabla 3.3.

En México, los procesos de elaboración de polietileno, ya sea de alta o baja densidad datan de los 70's, siendo procesos a alta presión los utilizados para la elaboración de PEBD, por todo lo anterior se puede observar un rezago tecnológico en el área de los polietilenos.

Los únicos productores de polietileno en México son las filiales de Pemex-petroquímica, las cuales comercializan un número limitado de grados de polietileno de alta y baja densidad, razón por la cual se ha tenido que recurrir a la importación de polietileno en sus diversos tipos.⁴

Pemex-petroquímica sólo cuenta con 4 filiales (todas establecidas en el estado de Veracruz), productoras de polietileno que tienen en su conjunto una capacidad nominal de 510 mil toneladas anuales para la producción de polietileno. La tabla 3.1 muestra la distribución en la producción de polietileno de las filiales de Pemex-petroquímica.

Tabla 3.1. Capacidad nominal para las filiales de Pemex-petroquímica. * Miles de toneladas anuales (MTA).

PRODUCTO	CAPACIDAD (MTA*)	CONTRIBUCIÓN (%)
PEAD	200	39.3
Petroquímica Morelos, S.A. de C.V.	100	50.0
Petroquímica Escolín, S.A. de C.V.	100	50.0
PEBD	310	60.7
Petroquímica Cangrejera, S.A. de C.V.	240	77.4
Petroquímica Escolín, S.A. de C.V.	55	17.8
Petroquímica Reynosa, S.A. de C.V.	15	4.8
TOTAL	510	100.0

Fuente: Ing. Mónica Paloma Conde Ortiz, " *Estadísticas de la industria del plástico 1997*", compilación IMPI, México 1997, pp. 34,35.

Con esa producción apenas se satisface el 50% de la demanda nacional de polietileno estimada en 1166 miles de toneladas para 1999.ⁱⁱ

ⁱⁱ Este dato es obtenido de la tabla 3.13 de ésta sección.

III.3 DEFINICIÓN DEL PRODUCTO.

El polietileno es una resina termoplástica, de la cual sus principales tipos en el mercado son: PEBD, PEAD y PELBD. los cuales poseen diferentes estructuras y propiedades. Al obtener polietileno en un amplio intervalo de propiedades, se tiene como resultado la aplicación del material en una gran variedad de productos, por lo que el mercado de polietileno se segmenta en cuanto al tipo de procesamiento a que es sometido.

III.3.1 SEGMENTACIÓN DEL MERCADO EN MÉXICO.

La segmentación del mercado en México se parece mucho al mercado Europeo.⁵ La tabla 3.2 muestra como se distribuyen los diferentes tipos de polietileno en el mercado mexicano.

Tabla 3.2. Segmentación del mercado de México en 1997. *Miles de toneladas anuales (MTA).

Tipo de polietileno	PEBD	PEAD	PELBD
Consumo estimado en México MTA *	515	419	130
Participación (%)			
Extrusión	65.48	2.39	63.08
Rotomoldeo	7.65	0.00	21.76
Inyección	1.78	43.10	12.22
Soplado	24.70	54.30	0.00
Otros	0.38	0.21	2.94

Fuente: Ing. Mónica Paloma Conde Ortiz, " *Estadísticas de la industria del plástico 1997*", compilación IMPI, México 1997, pp. 36-39.

Dentro del mercado de PEAD el segmento más importante es el de soplado, en tanto que el segmento más importante para el PEBD y el PELBD es el de la extrusión.

III.4 MERCADO MUNDIAL DE POLIETILENO.

III.4.1 ANÁLISIS DE LA DEMANDA A NIVEL MUNDIAL

A nivel mundial la demanda histórica del polietileno desde 1994 se muestra en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Demanda a nivel mundial por tipo de polietileno, E= estimado.

* En miles de toneladas anuales (MTA).

MTA*	1994E	1995E	1996E	1997E	1998E	1999E	2000E
PEBD	14,600	15,100	15,500	16,100	16,700	17,400	17,900
PEAD	14,800	15,100	16,100	17,200	18,300	19,400	20,500
PELBD	7,600	8,300	9,200	10,100	11,100	11,100	13,100
TOTAL	37,000	38,500	40,800	43,400	46,100	47,900	51,500

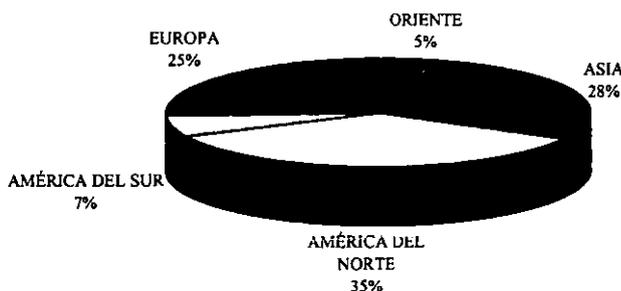
Fuente: DRI/ McGraw-Hill, "outlook for international plastic", Modern plastic, Ed. McGraw-Hill, USA, mid-November 1993, Vol. 23, No. 11, pp. 15-19.

De acuerdo a los datos de la tabla 3.3, la tasa promedio de crecimiento anual (TPCA) en cada tipo de polietileno es las siguiente:

Tipo	TPCA
PEBD	3.30%
PEAD	5.27%
PELBD	8.56%

Lo anterior indica que se tiene una tasa global de crecimiento anual del 5.72 % del mercado de polietileno. En términos absolutos, el consumo mundial de PELBD, se ha incrementado alrededor del 80% en el periodo de 1994-1999, para el PEBD ha sido de 22% y para el PEAD de 40% en el mismo periodo.⁶ La figura 3.1 muestra la distribución geográfica de la demanda de polietileno en diferentes regiones del mundo.

Figura 3.1. DISTRIBUCIÓN GEOGRÁFICA DE LA DEMANDA DE POLIETILENO



Fuente: DRI/ McGraw-Hill, "*Outlook for international plastic*", Modern plastic, Ed. McGraw-Hill, mid-November 1993, Vol. 23, No. 11, pp. 15-19.

III.4.2 CONSUMO PER CÁPITA.

El consumo Per Cápita (kg/habitante) durante 1999 de polietileno tanto a nivel mundial como en los principales mercados se muestra en la tabla 3.4.ⁱⁱⁱ

Tabla 3.4. Consumo percapita por regiones pronosticado para 1999.

REGIÓN	PEBD	PEAD	PELBD	TOTAL
América del Norte	11.42	16.00	8.94	36.36
E.U.A.	13.93	19.84	10.16	43.93
Canadá	1.76	13.12	20.33	35.21
México	7.28	5.70	1.87	14.85
América Latina	2.60	3.33	2.59	8.52
Europa Occidental	13.19	10.23	2.78	26.20
Japón	6.93	10.07	7.73	24.73
Costa del Pacífico	0.69	1.25	1.02	2.96
Medio este / África	5.35	4.20	4.98	14.53
Europa del Este	3.66	3.03	2.04	8.73
Total Mundial	3.60	4.02	2.50	10.12

Fuente: DRI/ McGraw-Hill, "*Outlook for international plastic*", Modern plastic, Ed. McGraw-Hill, mid-November 1993, Vol. 23, No.11, pp. 15-19.

ⁱⁱⁱ La tabla 3.4 es una tabla resumen de los datos de la referencia 2 de esta sección y por la ausencia de los demás datos, el total mundial no puede obtenerse directamente por alguna operación algebraica.

III.4.3 ANÁLISIS DE LOS PRECIOS DEL POLIETILENO EN ESTADOS UNIDOS.

En la tabla 3.5 se presentan los precios de los tres tipos polietileno en los Estados Unidos.

Tabla 3.5. Precios de polietileno en los Estados Unidos.* / dic. 1998.

Tipo de PE	Precio USD/Ton		
	mínimo	máximo	promedio
PEBD			
Moldeo y Extrusión de Uso Gral.	814.98	859.03	837.00
Inyección	814.98	859.03	837.00
Resina de Tapa	881.06	925.11	903.08
Revestimiento	726.87	770.93	748.90
Claridad	837.00	903.08	870.04
Recubrimiento			
por Extrusión	837.00	903.08	870.04
Moldeo por soplado	859.03	925.11	892.07
Promedio por tipo			851.16
PELBD (Buteno)			
Moldeo uso gral.	682.82	726.87	704.85
Película	616.74	682.82	649.78
Rotomoldeo	682.82	726.87	704.85
Promedio por tipo			686.49
PEAD			
Moldeo por Inyección uso gral.	616.74	660.79	638.77
Película	748.90	792.95	770.93
Moldeo por soplado	660.79	726.87	693.83
Promedio por tipo			701.17
* Mayoreo.			

Fuente: Materias primas, "Precios en E.U. / Diciembre de 1998", tecnología del plástico, No. 93, Febrero de 1999, pp. 74.

III.5 MERCADO MEXICANO DEL POLIETILENO.

Esta sección analizará principalmente la demanda histórica de cada uno de los tipos de polietileno, así como su proyección de los mismos al año 2005.

III.5.1 ANÁLISIS DE LA DEMANDA DE POLIETILENO EN MÉXICO.

Para facilitar el estudio de la demanda, cada tipo de polietileno se analiza por separado.

III.5.1.1 Demanda del PEBD en México.

A nivel nacional la demanda histórica de PEBD se muestra en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Demanda histórica nacional para el PEBD.

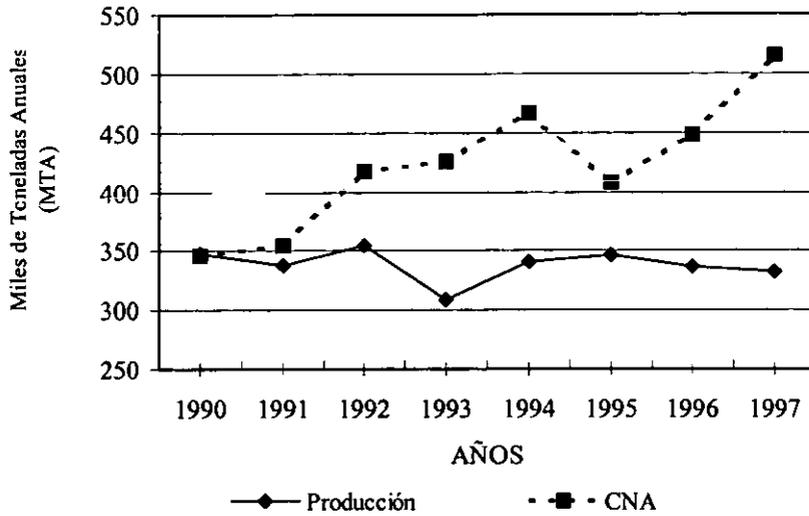
MTA*	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
Producción	348	338	355	308	341	346	336	333
Importación	25	34	70	126	156	105	146	225
Exportación	27	17	7	8	32	44	34	43
CNA**	346	355	418	426	466	407	448	515
Cap. Instalada	310	310	310	310	310	310	310	310

Fuente: "Anuario estadístico de la Industria Química Mexicana 1998",

ANIQ, pp. 178. * Miles de toneladas anuales (MTA).

** Consumo nacional aparente (CNA).

Figura 3.2. MERCADO MEXICANO DEL POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD



Se tiene un aumento constante en su consumo nacional aparente (CNA) a una tasa de crecimiento anual de 1.5%.

III.5.1.2 Demanda del PEAD en México.

A nivel nacional la demanda histórica de PEAD se muestra en la tabla 3.7.

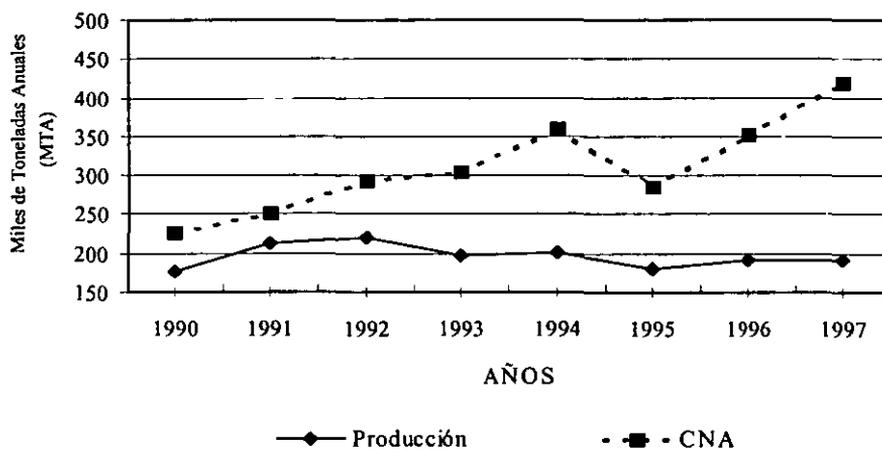
Tabla 3.7. Demanda histórica nacional para el PEAD.

MTA*	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
Producción	176	213	220	197	202	181	192	191
Importación	106	112	140	165	203	142	197	244
Exportación	56	75	67	58	45	39	38	16
CNA	226	250	293	304	359	284	352	419
Cap. Instalada	200	200	200	200	200	200	200	200

Fuente: "Anuario estadístico de la Industria Química Mexicana 1998",

ANIQ, pp. 177.* Miles de toneladas anuales (MTA).

Figura 3.3. MERCADO MEXICANO DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD



Se observa un aumento constante en su CNA del PEAD, excepto en el año de 1995 en el que decayó un poco, obteniendo una tasa promedio de crecimiento anual de 2%^{iv}, con lo que las importaciones se han duplicado para cubrir la demanda de éste material, mientras que las importaciones han disminuido drásticamente.

^{iv} Para todos los tipos de polietileno la tasa de crecimiento anual es obtenida del análisis de los últimos 5 años, tal como se muestra en la tabla 3.9.

III.5.1.3 Demanda del PELBD en México.

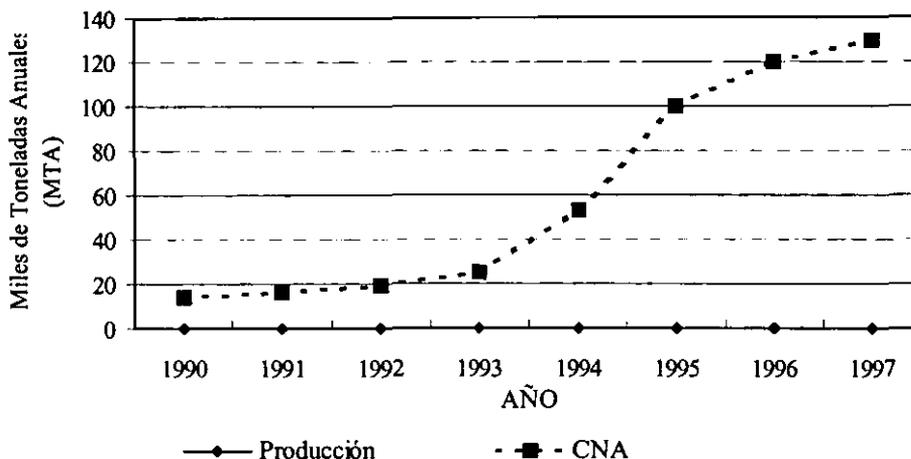
A nivel nacional la demanda histórica de PELBD se muestra en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. Demanda histórica nacional para el PELBD.

MTA*	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
Producción	0	0	0	0	0	0	0	0
Importación	14	16	19	25	53	100	120	130
Exportación	0	0	0	0	0	0	0	0
CNA	14	16	19	25	53	100	120	130
Cap. Instalada	0	0	0	0	0	0	0	0

Fuente: Ing. Mónica paloma conde Ortiz, "Estadísticas de la industria del plástico 1997", compilación IMPI, pp. 45. * Miles de toneladas anuales (MTA).

Figura 3.4. MERCADO MEXICANO DEL POLIETILENO LINEAL DE BAJA DENSIDAD



El PELBD ha tenido un crecimiento anual promedio de 23% y dado que la producción nacional es nula, es notoria la necesidad de una planta que produzca este tipo de polietileno, principalmente porque su uso se está generalizando debido a sus buenas propiedades físicas y químicas que presenta para su procesamiento.

III.5.1.4 Análisis global de la demanda de polietileno en México.

De acuerdo con lo anterior pueden establecerse las tasas de crecimiento anual como se muestra en la tabla 3.9.

Tabla 3.9. Tasa promedio de crecimiento anual (TPCA) por tipo de polietileno durante los últimos 5 años.

MTA*	1994	1995	1996	1997	1998	TPCA%
PEBD	466.0	407.0	448.0	515.0	506.0	1.5
PEAD	359.0	284.0	352.0	419.0	415.5	2.0
PELBD	53.0	100.0	120.0	130.0	163.5	23.0
TOTAL	878.0	791.0	920.0	1064.0	1085.0	8.8

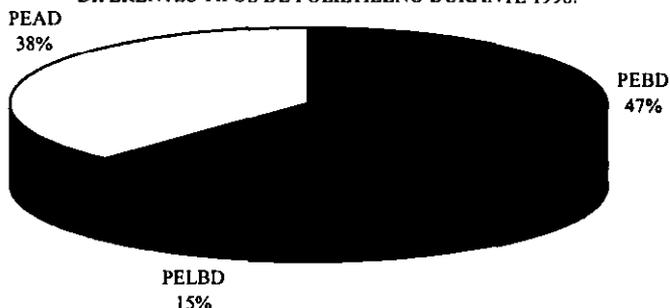
* Miles de toneladas anuales (MTA).

La tasa promedio de crecimiento anual global en México es de 8.8%, mientras que la correspondiente a nivel Mundial es de 5.72%. Por lo que corresponde a la tasa promedio de crecimiento anual para el PEBD en México es de 1.5% vs 3.3% a nivel mundial, para el PEAD es de 2% y 5.27% respectivamente y por último para el PELBD es de 23% y 8.56% respectivamente.

Lo anterior nos da una buena perspectiva de crecimiento para el mercado de polietileno y revela que los mercados tanto de PEAD y PELBD están teniendo un apogeo muy grande, tanto a nivel nacional como mundial.

En la figura 3.4 se muestra la relación que guardaron entre sí los diferentes tipos de polietileno, durante 1998.

Figura 3.5. RELACIÓN QUE GUARDA LA DEMANDA EN MÉXICO DE LOS DIFERENTES TIPOS DE POLIETILENO DURANTE 1998.



III.5.2 PROYECCIONES DE LA DEMANDA DE POLIETILENO EN MÉXICO.

En relación con las variables consideradas para el desarrollo de un modelo lineal que nos permita predecir la demanda para cada tipo de polietileno, se tomaron en cuenta los años de proyección (tiempo) como primera variable; los datos históricos de la demanda para cada año como segunda variable y tres factores de decisión como tercera variable. Los tres factores de decisión que se emplearon en los cálculos son la tasa de inflación, el producto interno bruto (PIB) y el índice nacional de precios al consumidor (INPC).

De acuerdo con lo anterior, el modelo que presentó un mayor coeficiente de correlación en referencia a los otros dos, fue el que considera a la tasa de inflación como factor de decisión (ver anexo 1).

III.5.2.1 Proyecciones de la demanda de PEBD.

La ecuación de la tendencia histórica de la demanda de PEBD con tres variables es la siguiente:

$$Y = -39260 + 19.923X_1 - 1.63789X_2$$

La tabla 3.10 contiene la proyección en la demanda de PEBD al año 2005.

Tabla 3.10. Proyección de la demanda de PEBD, considerando la tasa de inflación como tercera variable.

año X_1	tasa de inflación ^v (X_2)	demanda esperada (Y) MTA*
1999	12.32	545.90
2000	16.42	559.10
2001	18.87	575.02
2002	21.06	591.35
2003	21.76	610.12
2004	19.73	633.38
2005	15.54	660.16

*Miles de toneladas anuales (MTA).

^v Los valores pronosticados para la inflación se proyectaron con base en los valores históricos de los últimos 10 años y usando el software Excel (Ver anexo 1). Los resultados se muestran en las tablas 3.10 a la 3.12.

De lo anterior se obtiene que el PEBD presenta una tasa de crecimiento baja, de tan sólo el 3.1%.

III.5.2.2 Proyecciones de la demanda de PEAD.

La ecuación de la tendencia histórica de la demanda de PEAD con tres variables es la siguiente:

$$Y = -46234.7 + 23.3683X_1 - 1.86276X_2$$

La tabla 3.11 contiene la proyección en la demanda de PEAD al año 2005.

Tabla 3.11. Proyección de la demanda de PEAD, considerando la tasa de inflación como tercera variable.

año X_1	tasa de inflación (X_2)	demanda esperada (Y) MTA*
1999	12.32	455.58
2000	16.42	471.31
2001	18.87	490.12
2002	21.06	509.40
2003	21.76	531.46
2004	19.73	558.63
2005	15.54	589.79

*miles de toneladas anuales (MTA).

De la tabla anterior se aprecia un crecimiento sostenido con una tasa promedio de 4.2% en la demanda de PEAD.

III.5.2.3 Proyecciones de la demanda de PELBD.

La ecuación de la tendencia histórica de la demanda de PELBD con tres variables es la siguiente:

$$Y = -39853.4 + 20.0142X_1 + 0.769266X_2$$

La tabla 3.12 contiene la proyección en la demanda de PELBD al año 2005.

Tabla 3.12. Proyección de la demanda de PELBD, considerando la tasa de inflación como tercera variable.

año X_1	tasa de inflación (X_2)	demanda esperada (Y) MTA*
1999	12.32	164.46
2000	16.42	187.63
2001	18.87	209.53
2002	21.06	231.23
2003	21.76	251.78
2004	19.73	270.23
2005	15.54	287.03

*miles de toneladas anuales (MTA).

Se espera entonces, que el crecimiento promedio de 8.8, por lo que para el 2001 se requerirán de 209 mil toneladas.

III.5.2.4 Análisis global de las proyecciones de polietileno.

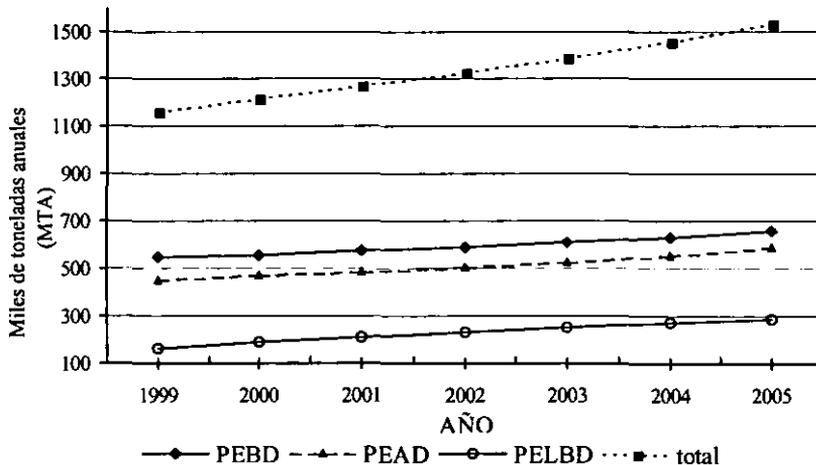
De acuerdo a las proyecciones anteriores se puede calcular el crecimiento global que tendrá el polietileno en los próximos 5 años, con el crecimiento anual que presentará; lo anterior se ilustra en la tabla 3.13.

Tabla 3.13. Proyecciones de los tres tipos de polietileno y tasa promedio de crecimiento anual (TPCA).

MTA*	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	TPCA
PEBD	545.9	559.1	575.0	591.4	610.1	633.4	660.2	3.1
PEAD	455.6	471.3	490.1	509.4	531.5	558.6	589.8	4.2
PELBD	164.5	187.6	209.5	231.2	251.8	270.2	287.0	8.8
total	1165.9	1218.0	1274.7	1332.0	1393.4	1462.2	1537.0	5.4

* Miles de toneladas anuales (MTA).

Figura 3.6. PROYECCIONES DE LA DEMANDA PARA LOS TRES TIPOS DE POLIETILENO



La proyección de la demanda de cada tipo de polietileno no considera la posible sustitución de PEBD por PELBD y el mismo caso de sustitución de PEAD debido a la poca diferenciación que existe entre los mercados de cada resina.

III.5.3 PRECIOS DEL POLIETILENO EN MÉXICO.

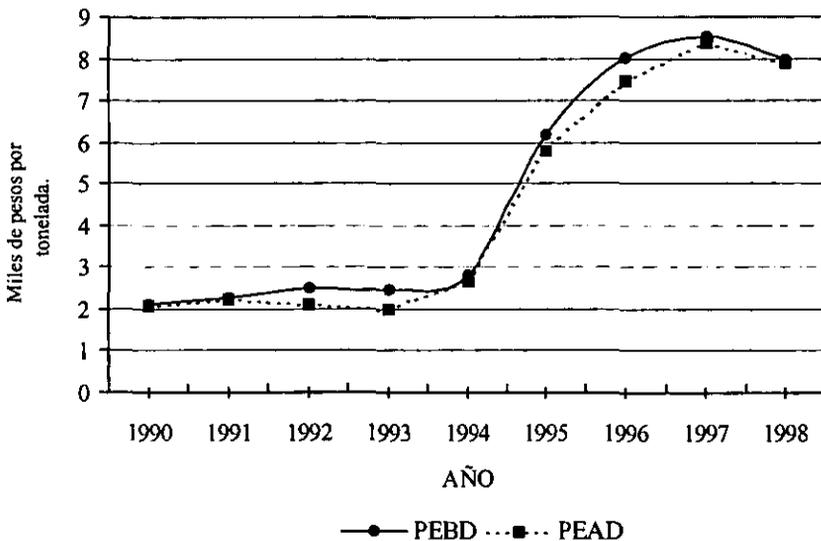
En la tabla 3.14 se muestran los precios promedio al público por tipo de polietileno, PEBD y PEAD, para México.

Tabla 3.14. Precios promedio al público por tipo de polietileno en México.*Miles de pesos por tonelada.

MPT*	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
PEBD	2.10	2.27	2.50	2.45	2.83	6.17	8.04	8.54	7.99
PEAD	2.07	2.24	2.11	2.01	2.66	5.78	7.47	8.38	7.92

Fuente: Anuario Estadístico de Pemex 1998, "Precios al público de productos petroquímicos seleccionados" Gerencia Corporativa de Evaluación e Información.

Figura 3.7. PRECIOS PROMEDIO AL PÚBLICO EN MÉXICO



Cabe mencionar que los precios manejados para el polietileno en México se manejan de forma más genérica que los polietilenos en Estados Unidos y otros países, pues como se mostró en la tabla 3.5, los precios se manejan de acuerdo con el tipo de polietileno, su aplicación y proceso de transformación.

III.6 PRODUCTOS A OBTENER EN LA CONVERSIÓN DE UNA PLANTA PRODUCTORA DE PEBD.

Los productos a obtener a partir de las modificaciones propuestas a la planta productora de PEBD serán realizados en base a los segmentos de polietileno que consumen cantidades importantes y que sea posible producir con la tecnología que se seleccione en el capítulo correspondiente a la propuesta de conversión.

Basándose en la tabla 3.2 sobre la segmentación en México del polietileno, se ha seleccionado por tipo de procesamiento a 4 tipos de polietileno, que son:

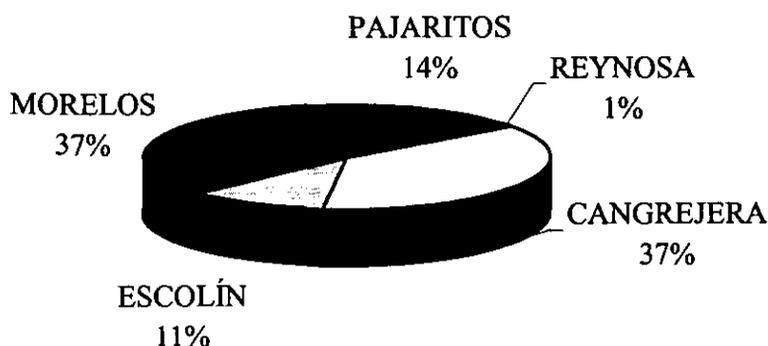
1. PELBD para extrusión que consume 68% del PELBD en México, el cual no es producido por filiales de Pemex-petroquímica.
2. PELBD para rotomoldeo que consume 21% del PELBD en México.
3. PEAD para moldeo por inyección que consume el 43% del total del PEAD en México, como se puede observar en la figura 3.3 la demanda de este polímero ha rebasado por mucho la capacidad de producción.
4. PEAD para moldeo por soplado que es el sector de mayor consumo con un 54% del PEAD en México.

La definición del índice de fluidez y la densidad para cada uno de estos procesamientos esta perfectamente delimitada por la figura 2.2, que será un factor importante para la selección del proceso que sea capaz de producir estos tipos de productos.

III.7 ANÁLISIS DE LA MATERIA PRIMA: OFERTA, DEMANDA Y PRECIO DEL ETILENO.

Dado que actualmente las filiales de Pemex-petroquímica pueden producir etileno y estas cuentan con una capacidad instalada de 1,391 MTA para producción de etileno, la forma en que se distribuye esta capacidad en los diferentes complejos petroquímicos se muestra en la figura 3.8.

Figura 3.8. DISTRIBUCIÓN DE LA CAPACIDAD INSTALADA DE ETILENO.



La tabla 3.15 muestra el balance comercial desde 1994.

Tabla 3.15. Balance comercial de etileno desde 1994.

Miles Ton.	1994	1995	1996	1997
Producción	1,317.0	1,359.0	1,340	1,294
Importación	0.0	0.0	1.0	1.0
Exportación	146.0	138.0	140.0	89.0
Consumo Aparente	1,171.0	1,221.0	1,201.0	1,206.0
Precio (\$/ton)	1,519.0	3,136.3	3,389.6	4,396.03

Fuente: Anuario Estadístico de Pemex, 1998.

Su capacidad utilizada ha sido del 96%. Las importaciones son nulas, mientras que se ha exportado cerca del 10% de la producción, es decir que la mayor parte es para consumo doméstico.

III.8 RESULTADOS DEL ESTUDIO DE MERCADO.

En México la demanda de todos los tipos de polietileno esta en crecimiento constante. El sector con mayor perspectiva de crecimiento lo tiene el PELBD cuya tasa de crecimiento anual actual es de 23 %, que supera por mucho la tasa mundial de 8.56% para el propio PELBD.

La demanda de polietileno en sus tres tipos presenta buenos coeficientes de correlación con la tasa de inflación, por lo que en periodos con altas tasas de inflación el consumo de polietileno presenta cierta recesión, ligado a la baja actividad económica del país, pero aun así, la industria del polietileno se ha recuperado rápidamente de situaciones difíciles, siguiendo un crecimiento constante. La tabla 3.16 muestra la demanda insatisfecha pronosticada en los próximos 5 años para todos los tipos de polietileno se incrementa contantemente.

Tabla 3.16. Demanda insatisfecha de los distintos polietilenos.

Tipo	1998	2001	2005
PEBD	196.0	265.0	350.2
PEAD	215.5	290.1	389.8
PELBD	163.5	209.5	287.0
TOTAL	575	764.5	1027

El conocimiento de las aplicaciones que consumen importantes cantidades de cada tipo de polietileno por aplicación posteriormente ayudará a que se seleccione la tecnología adecuada para realizar la modificación de la planta de PEBD.

III.9 BIBLIOGRAFÍA:

- ¹ Encyclopedia'94, special buyers' guide issue, Modern plastic, Ed. McGraw-Hill, pp. 17-19.
- ² DRI/ McGraw-Hill, "*Outlook for international plastic*", Modern Plastic, Ed. McGraw-Hill, mid-November 1993, Vol. 23, No 11, pp. 15-19.
- ³ <http://www.edigital.es/anaip/cifras.htm>
- ⁴ Ing. Mónica Paloma Conde Ortiz, "*Estadística de la industria del plástico 1997*", compilación IMPI, pp. 34.
- ⁵ Bob Dennet and Graham Harris, "*Polyethylene*", Global Plastics & Polymer market report, No. 13, pp. 9, abril 1999.
- ⁶ <http://ceh.sric.sri.com>

CAPÍTULO IV

PROCESOS PARA LA FABRICACIÓN DE POLIETILENO.

IV PROCESOS PARA FABRICACIÓN DE POLIETILENO.

IV.1 PROCESO DE ALTA PRESIÓN.¹

En el proceso de alta presión, el etileno es polimerizado utilizando presiones muy altas y catalizadores de radicales libres. Dependiendo del producto particular a ser fabricado, también pueden ser alimentados al proceso comonómeros y modificadores junto con el etileno. En la figura 4.1, se muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso de alta presión.

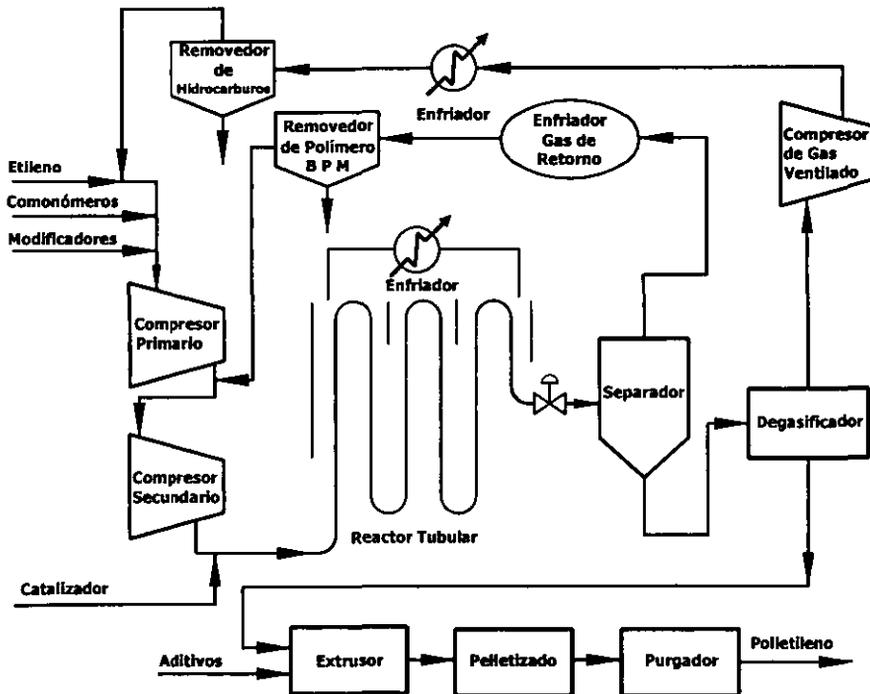


Figura 4.1. Proceso de producción de polietileno de alta presión por catalizador de radicales libres. Bajo peso molecular (BPM).

IV.1.1 SECCIÓN DE COMPRESIÓN.

Las materias primas del proceso se comprimen primero a una presión intermedia mediante un paso de compresión primaria y posteriormente se comprimen a una presión muy alta (2810 – 3510 Kg/cm²_man.), usando una compresora secundaria altamente especializada para proporcionar las condiciones necesarias para la reacción de polimerización.

IV.1.2 SECCIÓN DE REACCIÓN.

El fluido altamente comprimido es enviado al reactor, el cual puede ser un largo tubo enchaquetado (hasta de 1.6 Km de longitud) o de tipo autoclave con agitador, en cualquier caso se requiere de un tubo muy grueso o un recipiente de paredes que resistan la presión manejada en el proceso. Los catalizadores de radicales libres, generalmente peróxidos orgánicos, son bombeados directamente dentro del reactor utilizando bombas de alta presión. El reactor normalmente tiene una zona de reacción y una zona de enfriamiento y la temperatura de reacción debe ser controlada cuidadosamente para evitar la rápida descomposición del etileno. Puesto que la reacción de polimerización es altamente exotérmica, grandes cantidades de calor generado por el proceso son retiradas por el agua de enfriamiento en la chaqueta del reactor. La conversión del etileno a polietileno en un reactor tubular generalmente se encuentra en un intervalo del 20 al 30%, lo cual resulta en una larga recirculación de monómeros, los cuales deben ser recomprimidos de regreso hasta la presión de reacción.

IV.1.3 SECCIÓN DE SEPARACIÓN MONÓMERO-POLÍMERO.

Después de la reacción al polímero fundido y a la mezcla del monómero sin reaccionar se le reduce la presión mediante una válvula que incrementa la velocidad de reacción de la mezcla para conseguir que el polímero fundido salga del reactor. La corriente es dirigida a un separador de presión intermedia, en donde se flasheaⁱ una gran cantidad de los monómeros sin reaccionar. Después de enfriarse y removerse el polímero de bajo peso molecular que acompaña al gas, ésta gran corriente de gas sin reaccionar es retornada a la succión del compresor secundario para su recirculación al reactor.

El monómero que continua en el polímero es removido en un degasificador de baja presión. El monómero sin reaccionar procedente de este paso de separación debe recomprimirse para alimentarlo de regreso a la succión del compresor primario después del enfriador y el removedor de hidrocarburo. El polímero fundido es alimentado del recipiente degasificador a un extrusor que alimenta a una pelletizadora subacuática, la cual corta al polímero en pelletsⁱⁱ.

Los pellets son secados y purgados para eliminar cualquier monómero disuelto que pueda exudar de los pellets durante su almacenamiento. Generalmente son incorporados ciertos aditivos dentro de la resina durante el paso de extrusión y/o posteriormente mezclado con los pellets en la forma de un lote principal altamente concentrado.

ⁱ Flasheo es un término inglés que comúnmente es usado para el proceso de expansión instantánea.

ⁱⁱ Pellets es el término inglés con el que se designa a los gránulos de polímero obtenidos después de su extrusión y que son aproximadamente del tamaño de un chicharo pequeño.

IV.1.4 PROPIEDADES DEL PRODUCTO Y APLICACIONES.

Las propiedades del producto pueden ser controladas dentro de límites mediante la temperatura de reacción, el tipo y concentración de catalizadores, tipo de comonomero y concentración y uso de agentes de transferencia de cadena. Los procesos catalizados mediante radicales libres son aptos para obtener productos para extrusión y moldeo de inyección principalmente. La naturaleza altamente ramificada del polímero limita al proceso para obtención de productos con densidades por debajo de 0.930 g/cm^3 , aún cuando el proceso de alta presión catalizado mediante radicales libres es capaz de producir polietileno sobre un amplio intervalo de índice de fluidez (IF), la productividad del reactor es severamente castigada por la producción de materiales de bajo IF.

IV.1.5 USO DE CATALIZADORES DE METAL DE TRANSICIÓN EN PROCESOS DE ALTA PRESIÓN.

Debido a las propiedades superiores del PELBD éste puede reemplazar a la forma altamente ramificada del PEBD en gran parte del mercado, por lo que se ha generado interés en reequipar a las plantas de polietileno de alta presión existentes para producir polietileno lineal a baja presión por catalizadores de metal de transición. A la fecha, únicamente una aplicación limitada de esta tecnología ha sido comercializada. La conversión requiere del uso continuo de la mayor parte del equipo; sin embargo, las secciones de proceso de compresión secundaria, de reacción, de extrusión, de compresión por venteo y de remoción de hidrocarburo requieren grados de conversión variables. Además, se debe agregar equipo de proceso para los diferentes requerimientos del comonomero y del catalizador para la producción de PELBD. En el capítulo V de esta tesis se analizan cuales pueden ser los principales cambios que sufriría una planta de PEBD al ser convertida a un proceso en fase solución o a un proceso en fase "slurry", en donde ambos procesos son a baja presión y emplean catalizadores de metal de transición.

IV.2 PROCESO DE BAJA PRESIÓN CATALIZADO MEDIANTE METAL DE TRANSICIÓN EN FASE “SLURRY”ⁱⁱⁱ.

En el proceso de baja presión en fase “slurry”, el etileno y comonómeros son polimerizados a baja presión y temperatura, utilizando catalizadores de metales de transición. La reacción de polimerización tiene lugar a temperaturas por debajo del punto de fusión del polímero resultante, de modo que el polímero se forma como partículas sólidas suspendidas en una mezcla de reacción de monómeros disueltos en un diluyente inerte.

El etileno, los comonómeros y el diluyente son las materias primas básicas requeridas por el proceso en fase “slurry”. Comonómeros tales como el propileno, el 1-buteno y el 1-hexeno se utilizan para controlar la densidad del polímero y modificar las propiedades del producto a obtener. La elección del diluyente depende de las características del proceso particular en fase “slurry” usado. En el proceso mostrando en la figura 4.2, el circuito del reactor puede usar ya sea un diluyente ligero, tal como el isobutano, o un diluyente relativamente pesado como el hexano. Otras clases de procesos “slurry” incluyen aquellos que utilizan reactores de tanque agitado con hexano o con heptano como diluyentes o reactores de depósito líquido que utilizan propano o butano como diluyentes ligeros.

IV.2.1 SECCIÓN DE PURIFICACIÓN.

El etileno, el comonómero y el diluyente son alimentados a sistemas de purificación separados que remueven trazas de impurezas que se encuentran comúnmente en materias disponibles comercialmente. Esas impurezas pueden incluir cantidades de agua, oxígeno, compuestos de azufre, monóxido de carbono y dióxido de carbono en partes por millón, y funcionan como venenos para los catalizadores de metales de transición. El sistema de purificación del etileno típicamente incluye principalmente mallas moleculares, dependiendo de la calidad de las materias primas requeridas.

ⁱⁱⁱ La palabra inglesa “slurry” como ya se había mencionado en el capítulo I, se usa para describir la fase formada por la suspensión de un sólido en un líquido en el medio de reacción.

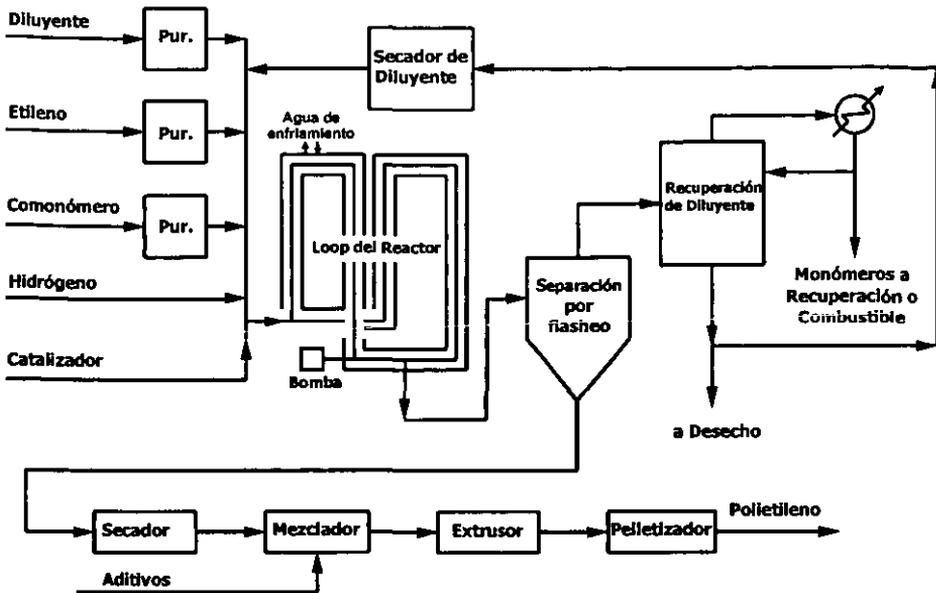


Figura 4.2. Proceso de producción de polietileno en fase “slurry” a baja presión usando metales de transición como catalizador.

IV.2.2 SECCIÓN DE REACCIÓN.

Después de la purificación las materias primas, estas son alimentadas al reactor, que tiene una chaqueta de enfriamiento con agua para la remoción del calor de polimerización, el catalizador de metal de transición, el diluyente y los monómeros se agregan y se mueven continuamente a través de un circuito “sin fin” mediante una bomba a velocidades turbulentas de 3 a 7.6 metros/segundo. Los monómeros se polimerizan como un “slurry” que se recircula a través del circuito. Una composición típica de mezcla “slurry” en por ciento peso es 30% de partículas, 68% de diluyente y 2% de monómeros. La presión de reacción es de alrededor de $44 \text{ Kg/cm}^2_{\text{man}}$ y la temperatura de reacción de alrededor de $107 \text{ }^\circ\text{C}$. El polímero es removido a través de una pierna de asentamiento, en donde las partículas pueden depositarse en ciertas cantidades procedentes del diluyente. Estas partículas concentradas en el diluyente enseguida son removidas mediante descargas intermitentes, a la sección de flasheo del proceso.

IV.2.3 SECCIÓN DE SEPARACIÓN MONÓMERO-POLÍMERO.

La mezcla de polímero, monómeros sin reaccionar y diluyente son flasheados bajando la presión en un sistema de separación por etapas. Las partículas de polietileno son alimentadas partiendo de la sección de expansión instantánea a un secador en donde una purga de nitrógeno que remueve o retira al diluyente residual, después a una máquina mezcladora en donde los aditivos pueden ser incorporados y finalmente a un extrusor y a un sistema de pelletizado en donde el producto queda listo para almacenamiento y embarque. La mezcla de diluyente y los monómeros que no reaccionaron y que son obtenidos del flasheo, son enviados a un sistema de recuperación.

IV.2.4 SISTEMAS DE RECUPERACIÓN DE MONÓMERO Y DILUYENTE.

En la sección de recuperación del diluyente, el etileno disuelto y los comonómeros que no reaccionaron son enviados a un sistema de destilación, en donde se obtienen hidrocarburos ligeros que pueden ser usados como combustible o bien, si la unidad de producción de etileno está cerca, la mezcla de hidrocarburos puede ser enviada a la unidad para recuperación de monómero. El diluyente es secado y enviado a almacenamiento o recirculado al reactor.

IV.2.5 PROPIEDADES Y APLICACIONES DEL PRODUCTO.

La densidad del producto es controlada mediante la concentración y el tipo de comonómero mantenido en el reactor. El IF es controlado por la temperatura del reactor y por el uso del agente de transferencia de cadena, tal como el hidrógeno. La temperatura debe ser controlada dentro de un intervalo estrecho. Los procesos "slurry" son capaces de producir productos de PEAD para moldeo por soplado, película y aplicaciones para tubo además de moldeo por inyección y aplicaciones de rotomoldeo.

IV.3 PROCESO A BAJA PRESIÓN EN FASE DE SOLUCIÓN CATALIZADO POR METALES DE TRANSICIÓN.

Los procesos de baja presión en fase de solución son operados a temperaturas arriba de las cuales el polímero se derrite o es soluble en el medio de reacción. Los procesos en fase solución pueden variar por el tipo de solvente usado, por la presión de operación y por el mecanismo de remoción del calor de polimerización. El proceso de presión media en fase de solución opera adiabáticamente a una temperatura alta con remoción del calor de reacción por evaporación del solvente. El proceso adiabático de baja presión en fase de solución opera a una temperatura y presión algo más bajas que el proceso anterior. El calor de polimerización puede ser removido por reflujo de los reactantes. Los procesos en fase solución pueden operar sobre un amplio intervalo de temperaturas, que están limitadas únicamente por la degradación del polímero a alta temperatura y por la solubilidad del polímero a baja temperatura. En la figura 4.3, se muestra un proceso en fase de solución, de baja presión y enfriado.

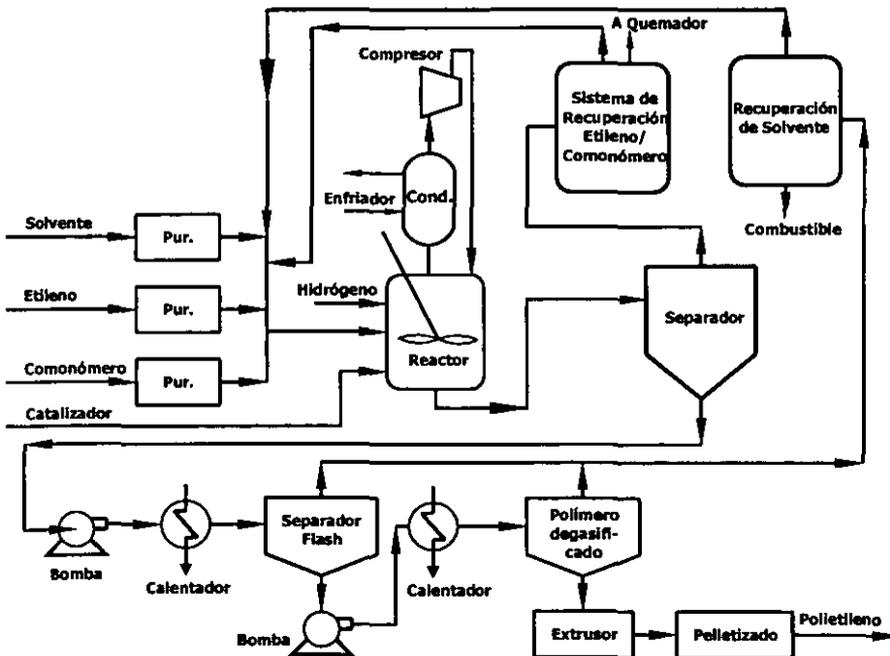


Figura 4.3. Proceso de producción de polietileno en fase solución a baja presión catalizado por metales de transición.

IV.3.1 SECCIÓN DE PURIFICACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.

Los procesos en fase de solución requieren sistemas de purificación similares a aquellos requeridos por todos los procesos catalizados por metales de transición. Son instalados sistemas separados de purificación para el etileno, comonómeros y solventes. Las α -olefinas son usadas como comonómeros para controlar la densidad del polietileno producido. Las α -Olefinas principales utilizadas son 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. La selección del solvente depende del proceso. Los procesos de presión de media pueden utilizar solventes más ligeros, tales como ciclohexano. Los procesos de presión más baja en fase de solución requieren solventes más pesados, tales como el isopar E, una fracción de hidrocarburo isoparafínico con un intervalo de ebullición de 116-134°C.

IV.3.2 SECCIÓN DE REACCIÓN.

Después de la purificación, el etileno, el comonómero y el solvente son alimentados a un reactor y agitados continuamente para mantener las mezclas con una polimerización uniforme a través del medio de reacción. Las temperaturas de reacción están en un intervalo de 130 hasta 250°C y las presiones de reacción desde 7 hasta 49 Kg/cm²_man. Las condiciones del proceso son cuidadosamente controladas para evitar la sobresaturación del solvente con el polímero. Puede usarse el hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero, lo cual es muy importante debido a que la viscosidad de la solución aumenta al aumentar el peso molecular del polímero, recirculando al solvente y al monómero disuelto es una forma efectiva para quitar el calor de polimerización: es más fácil quitar el calor procedente del solvente pobre en polímero que en el procedente del medio de reacción rico en polímero.

IV.3.3 SECCIÓN DE SEPARACIÓN POR FLASHEO.

La fase rica en polímero es flasheada para separar los monómeros sin reaccionar en la mezcla de reacción. Los polímeros flasheados se envían entonces a una unidad de recuperación de monómeros, en donde son separados y recirculados al reactor. El solvente rico en polímero es enviado a un sistema secundario en donde por combinaciones de calentamiento, expansión, evaporación y/o desbunde al vacío, es separado del polímero. Después de la remoción del solvente, el polímero es extruido y enviado a un sistema de pelletizado, el cual también se puede usar para incorporar aditivos en el producto final.

IV.3.4 SECCIÓN DE RECUPERACIÓN DEL SOLVENTE.

El solvente es enviado a una unidad de recuperación para quitar cualquier polímero de bajo peso molecular. Después de la limpieza general, el solvente es reciclado al reactor.

IV.3.5 PROPIEDADES DEL PRODUCTO Y APLICACIONES.

El peso molecular del polímero puede ser controlado en un amplio intervalo mediante el control de la temperatura y añadiendo hidrógeno. Cuando se producen polímeros con más altos pesos moleculares, sin embargo, la viscosidad de la solución de la reacción aumenta haciendo a la remoción de calor, así como al bombeo y agitación mucho más difíciles. Esto puede ser en parte resuelto reduciendo la concentración del polímero en la solución de reacción, siempre que se esté dispuesto a aceptar la reducción de productividad del reactor y el aumento de costo de separar al polímero del solvente. La densidad se controla mediante la concentración y el tipo de comonomero en la solución de reacción.

El intervalo de densidad del producto elaborado mediante procesos en fase de solución es amplio, así como su IF, pero como se mencionó anteriormente, se debe sacrificar la productividad y la eficiencia de recuperación cuando se elaboran productos de bajo IF. En esencia, los procesos en fase de solución elaboran todo el intervalo de productos para moldeo por inyección y moldeo rotacional, la mayor parte de los productos de PELBD para película y tubo, y los PEAD con más altos IF's para productos de película y moldeo por soplado.

IV.4 PROCESO A BAJA PRESIÓN EN FASE GAS USANDO CATALIZADORES A BASE DE METALES DE TRANSICIÓN.

En el proceso a baja presión en fase gaseosa, la polimerización ocurre en estado gaseoso. El etileno y los comonómeros son circulados continuamente mediante un compresor en el proceso de lecho fluidizado para proporcionar la fluidez de las resinas, una fuente de monómeros y un método de remoción del calor de polimerización. El proceso de reactor agitado en fase gaseosa utiliza un agitador para proporcionar circulación. En ambos casos, la temperatura promedio debe ser controlada por debajo del punto de fusión del polímero. En la figura 4.4 se muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso UNIPOL de lecho fluidizado en fase gaseosa.

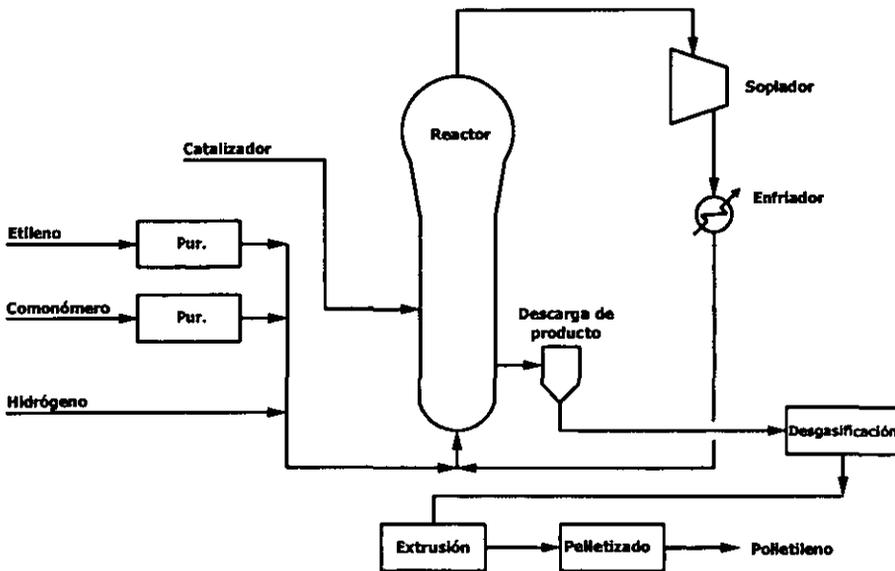


Figura 4.4. Proceso Unipol en fase gas a baja presión catalizado por metales de transición.

IV.4.1 MATERIAS PRIMAS Y PURIFICACIÓN.

El etileno también es la materia prima utilizada en el proceso de fase gaseosa, las α -Olefinas que van desde el rango del propileno al 1-octeno pueden ser utilizadas como comonómeros para controlar la densidad del producto, siendo el 1-buteno y el 1-hexeno los comonómeros más usados comercialmente. El proceso en fase gaseosa no requiere diluyente o solvente, lo cual simplifica grandemente la cantidad de equipo requerido en el proceso, puesto que no hay necesidad de recuperar y recircular un diluyente o solvente. La purificación de la materia prima también se simplifica puesto que únicamente el etileno y el comonómero requieren instalaciones de purificación para retirar la totalidad de trazas de venenos para el catalizador.

IV.4.2 SECCIÓN DE REACCIÓN.

El etileno gaseoso y el comonómero son alimentados continuamente en el reactor de lecho fluidizado. También se agregan directamente al reactor el catalizador a base de metales de transición. La presión de reacción puede estar entre 7 y 21 Kg/cm²_man y la temperatura de reacción generalmente está alrededor de los 100 °C. La corriente de gas es circulada a través de un enfriador, mediante un soplador para quitar el calor de polimerización. La reacción tiene lugar dentro del lecho creciente de partículas de polímero, las cuales son removidas a través de un sistema de descarga del producto utilizando una cámara de gas cerrada.

IV.4.3 SECCIÓN DE SEPARACIÓN DEL MONÓMERO-POLÍMERO.

La separación del monómero de las partículas de polietileno se simplifica grandemente en comparación con la de otros procesos puesto que no hay necesidad de tratar con un diluyente líquido o solvente. La pequeña cantidad de monómero residual en el polímero es separado fácilmente. Los aditivos pueden ser incorporados durante el paso de extrusión o mezclados en el producto final a través del uso de un lote maestro concentrado.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

IV.4.4 PROPIEDADES DEL PRODUCTO Y APLICACIONES.

El proceso en fase gaseosa proporciona una gran versatilidad del producto para procesos de transformación de polietileno. Las propiedades del producto generalmente se controlan mediante catalizador, tipo de comonomero y concentración de comonomero en el medio de reacción. El proceso es capaz de elaborar productos con densidades dentro de un intervalo completo de aplicaciones, desde lineal de baja densidad para película, hasta productos de alta densidad para moldeo por soplado, puesto que no hay restricciones como resultado de las solubilidades del diluyente. Entre los procesos mencionados, el método de producción de polietileno que preferentemente predomina es el de fase gas. Esta tecnología es atractiva en las principales economías desarrolladas por su bajo costo y en la mayoría de los países industrializados por su flexibilidad de producción. La figura 4.5 muestra el amplio intervalo de densidades y los IF disponibles con el proceso en fase gas.

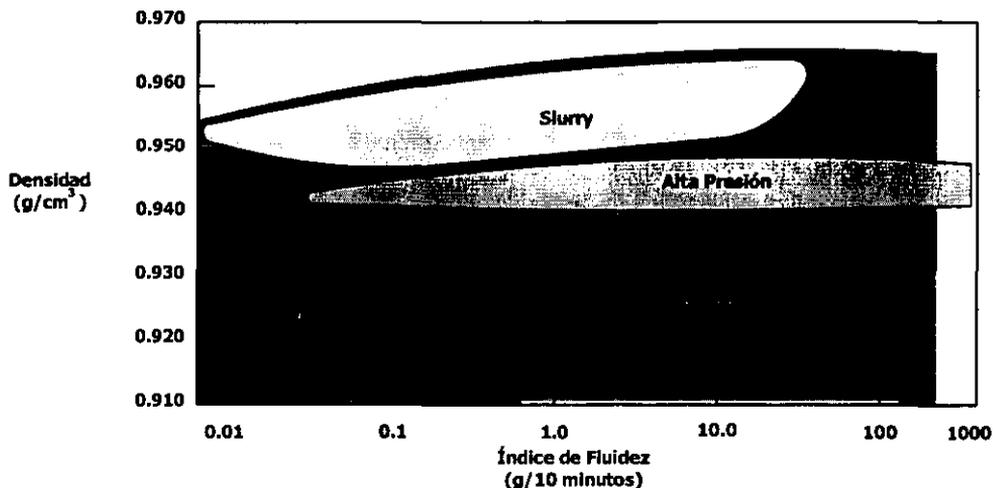


Figura 4.5. Versatilidad de los procesos para la producción de polietileno.²

IV.5 TIPOS DE PROCESAMIENTO DEL POLIETILENO.³

IV.5.1 PELÍCULA.

Las aplicaciones para película consumieron alrededor del 40%^{iv} de todo el polietileno usado durante 1996 en México.⁴ Película soplada y película fundida son los dos principales procesos usados en la transformación de polietileno a película y ambas involucran el calentamiento de las partículas de polietileno y entonces forzar al polímero derretido a pasar a través de un molde o dado. La película soplada se produce extruyendo el polietileno fundido verticalmente a través de un molde circular que forma un tubo al cual se sopla aire formándose un especie de globo y adelgazándose la película hasta el espesor deseado. Después de enfriarse, con la película tubular puede fabricarse bolsas u otros artículos por el corte y sellado térmico de las superficies de las películas hasta el tamaño y forma deseada. La película fundida es extruida horizontalmente a través de un molde plano sobre un enfriamiento y pulido en un rodillo metálico. La película fundida tiende a tener una más alta claridad que la película soplada, porque el enfriamiento es rápido y uniforme durante su elaboración.

El polietileno es perfectamente recomendable para aplicaciones de película debido a su dureza, resistencia a la perforación, resistencia a los desgarres y claridad, las cuales son las propiedades más importantes para la gran cantidad de formas finales de los productos de película. Resaltan las películas de baja densidad que incluyen productos para empaque de alimentos, bolsas para la venta de abarrotos, bolsas para vestidos, sacos de envío de productos pesados, forros industriales, envolturas encogibles y expansibles. La película de alta densidad se usa para productos que requieren alta expansión, rigidez y baja permeabilidad. Bolsas comerciales, bolsas de abarrotos y revestimientos de sacos multiparedes.

^{iv} Este dato es calculado a partir de la referencia 4 de este capítulo, sumándose las cantidades correspondientes al sector de película consumida en México y dividida por el total de polietileno consumido.

IV.5.2 MOLDEO POR SOPLADO.

Aproximadamente el 50% de PEAD utilizado en México se usa en aplicaciones de moldeo por soplado para producir artículos moldeados huecos, generalmente en la fabricación de botellas; sin embargo, el proceso se usa para producir muchos otros artículos de peso ligero.

El proceso de moldeo por soplado más comúnmente usado es el moldeo por *soplado de extrusión*, el cual involucra la extrusión del polietileno fundido en la forma de un tubo hueco redondo, encerrado en un tubo redondo hueco entre dos mitades de un molde y con el uso de aire a presión para expandir el tubo y moldearlo contra las paredes internas del molde. El artículo terminado posteriormente es completamente enfriado y retirado del molde. En el proceso de moldeo por *soplado de inyección*, se produce una forma previa que se parece a la forma del artículo deseado antes de soplarla a su forma final dentro del molde.

El PEAD se usa extensamente para productos de moldeo por soplado debido a su rigidez, resistencia al agrietamiento por esfuerzo y tenacidad, todas propiedades para la mayoría de aplicaciones de moldeo por soplado. El PEBD se usa para productos que requieren más flexibilidad, tales como botellas que se opriman. Los productos de polietileno de moldeo por soplado son usados para botellas y envases para empacar leche, aceite automotriz y productos químicos del hogar. Las aplicaciones típicas diferentes de las botellas incluyen tambores, tanques para combustible, juguetes y artículos del hogar.

IV.5.3 REVESTIMIENTO POR EXTRUSIÓN.

Las aplicaciones de revestimiento por extrusión consumen alrededor del 16.1% del PEBD utilizado en México y una cantidad moderada de PEAD⁵. Los revestimientos por extrusión se producen extruyendo película continua de polietileno procedente de un molde de corte sobre algún otro material, tal como el papel, cartón o lamina de metal. El propósito de aplicar un revestimiento de polietileno generalmente es proporcionar una barrera contra la humedad o la grasa cuando se usa en combinación con el material en el que se aplica el revestimiento.

La película de revestimiento por extrusión debe tener buenas propiedades de aplicación, dar pocos orificios pequeños en el revestimiento y no tener ni olor ni sabor. Comúnmente se usan resinas de más alto IF debido a las altas producciones del equipo de fabricación. Algunas aplicaciones típicas del producto revestido por extrusión son los cartones de leche, las bolsas de papel para alimento canino y para fertilizantes, botes de papel para aceites y empaques para bocadillos de alimentos. Cabe mencionar que el polietileno en todo sus tipos cumple con las normas de la “foods and drugs administration” (FDA).⁶

IV.5.4 TUBERÍA

Los productos de tubería hechos de polietileno están fabricados casi de PEAD y representan alrededor del 7.2% del total del PEAD consumido en México.⁷ El PEAD se usa en esta aplicación debido a su rigidez, resistencia a la abrasión, resistencia al agrietamiento por esfuerzo ambiental, tenacidad y propiedades de resistencia al escurrimiento plástico. Mezclas con PEBD se usan cuando se desea alta flexibilidad.

La tubería se fabrica extruyendo continuamente al polietileno a través de un molde y jalando al tubo fundido sobre un tomo enfriado para que tenga el mismo diámetro interno o a través de una chaqueta al vacío para controlar el tamaño del diámetro externo, la tubería resultante es entonces cortada a la longitud o enrollada en tramos largos en el caso de tubería flexible. Frecuentemente se agrega negro de humo para la resistencia a la luz ultravioleta (UV). La tubería de polietileno se usa para una amplio intervalo de aplicaciones, incluyendo desagües corrugados para agua, aceite y gas, para riego y para tubería industrial.

IV.5.5 MOLDEO POR INYECCIÓN.

Las aplicaciones de moldeo por inyección consumen más del 19% de todo el polietileno usado en México.⁸ Las resinas del polietileno tienen un amplio de aplicaciones en las que se requiere alta rigidez, fuerza y alta resistencia al calor. Las resinas de baja densidad se seleccionan cuando la tenacidad y la flexibilidad son propiedades más importantes.

⁶ Dato calculado a partir del capítulo III “*Estudio de mercado*”, tabla 3.2. Segmentación del mercado en México en 1997.

Para producir artículos terminados mediante moldeo por inyección, el polietileno es derretido e inyectado a un molde de alta presión y consumo regulando. El polietileno es dejado enfriar en el contorno del molde antes de ser removido el artículo terminado. Los productos típicos elaborados a partir de PEAD por inyección incluyen cajones, cajas y paletas de lácteos, artículos para el hogar, juguetes, baldes o cubetas, tapones de botella y tazas. El PEBD frecuentemente se usa para tapaderas o cubiertas y artículos domésticos.

IV.5.6 ALAMBRE Y CABLE.

Buenas propiedades dieléctricas, contra la humedad y resistencia al agrietamiento ambiental así como la capacidad de aplicar la resina a altas velocidades al alambre son consideraciones importantes para la selección del polietileno. Durante la fabricación, el alambre se jala a través de un molde anular a través del cual es forzado simultáneamente el polietileno fundido. Entonces, el conjunto es enfriado, con el resultado final de un revestimiento uniforme de polietileno alrededor del alambre.

El polietileno se usa como revestimiento en cables tanto para energía como para comunicaciones, no solo como aislante, sino también como forro externo. Se agregan peróxidos al polietileno para crear un entrecruzamiento para aplicaciones de aislamiento eléctrico a alta temperatura. Frecuentemente se agrega negro de humo a la resina para protección contra la luz ultravioleta, especialmente en el caso de cable para intemperie o para aplicaciones en chaquetas.

IV.5.7 ROTOMOLDEO.

Las aplicaciones de rotomoldeo o moldeo rotacional consumen alrededor del 6.3% de todo el polietileno usado en México^{vi}, con un uso proporcional de PEAD y PEBD. El proceso de rotomoldeo se usa para producir artículos moldeados huecos y sin costura. Para aplicaciones de rotomoldeo generalmente se usan las resinas de IF moderadamente alto que hayan sido molidas hasta la consistencia de polvo fino.

^{vi} Dato calculado a partir del capítulo III “*Estudio de mercado*”, tabla 3.2. Segmentación del mercado en México en 1997.

El polietileno en polvo es colocado en un molde, el cual entonces se calienta mientras está girando alrededor de dos ejes perpendiculares. La piel porosa que se forma primero sobre la superficie del molde gradualmente se derrite para formar una capa homogénea de espesor uniforme. Entonces se utiliza o aire o agua para enfriar el molde antes de abrirlo para retirar el artículo terminado. Generalmente se agregan estabilizadores contra la luz ultravioleta para rotomoldeo de resinas puesto que muchos de los productos terminados son usados a la intemperie. La adición de peróxidos para producir entrecruzamiento en el producto es algo común. Grandes tanques agrícolas, los tanques para agua y tinas industriales son aplicaciones típicas para elaborar productos de polietileno empleando el rotomoldeo.

IV.5.8 OTRAS APLICACIONES.

Hay aplicaciones que se están agregando a los productos de polietileno, y nuevos usos se están desarrollando continuamente. Laminado por extrusión y productos espumados son otras dos aplicaciones de los productos de polietileno. El laminado por extrusión para partes termoformadas esta realizándose por la extrusión de polietileno en láminas de espesor variable. Las láminas son entonces termoformadas a productos de forma y tamaño deseado, como para cubrir el armazón de vagones, contenedores de embarque y contenedores de comida.

En moldeado y extrusión por espumado ambos implican la adición de un agente de soplado durante la operación de moldeo o extrusión para obtener productos que tengan la combinación de propiedades de alta resistencia y bajo peso. El PEAD encuentra aplicación en productos espumados para muebles y cajas. El PEBD es ampliamente usado en láminas espumadas para proteger artículos delicados durante su embarque y manipulación.

IV.6 BIBLIOGRAFÍA:

- ¹ McKetta, John J. “*Encyclopedia of chemical processing and design*”, Ed. John Wiley and Sons, USA, 1993, vol. 42, pp. 203-213.
- ² “*Encyclopedia '94, special buyers' guide issue*”, Modern Plastic, Ed. Mc Graw-Hill, USA, 1994, pp. 60.
- ³ Idem[1], pp. 213, 217.
- ⁴ Ing. Mónica Paloma Conde Ortiz, “*Estadísticas de la industria del plástico 1997*”, compilación IMPI, México, 1997, pp. 38-43.
- ⁵ Idem[4], pp. 38-43.
- ⁶ <http://vm.cfsan.fda.gov/list.html>
- ⁷ Idem[4], pp. 42.

CAPÍTULO V

PROPUESTA DE MODIFICACIÓN

V PROPUESTA DE MODIFICACIÓN.

V.1 IDENTIFICACIÓN DE LAS SECCIONES DE LA PLANTA A MODIFICAR.

Con base en los diagramas de flujo simplificados presentados en el Capítulo IV “Procesos para la fabricación de polietileno”, se pueden apreciar las principales diferencias entre cada uno de ellos.

La comparación del proceso de alta presión se hará principalmente con los procesos en fase “slurry” y el de fase de solución que son los procesos que tienen un mayor parecido con éste. El proceso en fase gas no se ha tomado en cuenta ya que la tecnología que maneja es muy diferente a cualquier otra, donde el tipo de reactor es la parte fundamental (ver tabla 5.1).

Tabla 5.1. Tabla comparativa entre el proceso de alta presión con los procesos en fase “slurry” y fase solución.

Proceso a alta presión para producir PEBD.	Proceso en fase “slurry” a baja presión y metales de transición.	Proceso en fase solución a baja presión y metales de transición.
LICENCIADOR		
ICI	PHILLIPS, BOREALIS.	DOW CHEMICALS, DUPOND, DSM, NOVA CHEMICALS Y ARCO.
MATERIAS PRIMAS ALIMENTADAS		
<ul style="list-style-type: none"> • Etileno. • Comonómeros. • Modificador. • Catalizadores (peróxidos orgánicos). 	<ul style="list-style-type: none"> • Etileno. • Comonómero. • Diluyente (hexano, isobutano). • Hidrogeno (controla I.F.). • Catalizador (al reactor). 	<ul style="list-style-type: none"> • Etileno. • Comonómero (1-Octeno). • Solvente (ciclohexano). • Hidrogeno (control PM). • Catalizador (al reactor)

(CONTINUACIÓN TABLA 5.1)

Proceso a alta presión para producir PEBD.	Proceso en fase "slurry" a baja presión y metales de transición.	Proceso en fase solución a baja presión y metales de transición.
PREVIO AL REACTOR.		
Compresor secundario ($P_{\text{final}} = 2810 \text{ a } 3510 \text{ Kg/cm}^2_{\text{man}}$).	Bombeo para Materias Primas.	Bombeo para Materias Primas ($P_{\text{final}} = 7-49 \text{ Kg/cm}^2_{\text{man}}$).
REACTOR		
Tipo de Reactor: tubular largo	Tubular en forma de circuito sin fin.	Tipo tanque agitado.
T = N.E	107 °C	130-250 °C
P = 2810-3510 Kg/cm ² _man	44 Kg/cm ² _man	7-49 Kg/cm ² _man
Medio de reacción: polímero fundido (recirculación larga y constante de monómero).	"slurry" (suspensión de un sólido en un líquido).	Solución (el solvente esta en función de la P_{op} y el mecanismo de remoción).
Control de densidad del polímero: N.E.	Por la concentración y tipo de comonómero en el reactor.	Por la concentración y tipo de comonómero en la solución de reacción.
Control de I.F. del polímero: N.E.	Por la temperatura del reactor.	El proceso es más recomendable para altos I.F..
Enfriamiento: Enchquetado en una zona del reactor, eliminando calor con agua.	Chaqueta de enfriamiento con agua para eliminar calor de polimerización.	Reflujo de los reactantes por medio de un condensador y un compresor.
Catalizador: radicales libres (peróxidos orgánicos)	Metales de transición.	Metales de transición.
COMPRESOR DE GAS DE VENTEO		
Se encuentra después de un degasificador de polímero.	Sistema de recuperación de diluyente con condensador.	Sistema de recuperación de etileno.
REMOVEDOR DE HIDROCARBUROS		
Antes de recircularlo al compresor primario.	Hay un secador de diluyente.	Recuperador de solvente.
NE = no especificada		

La planta de alta presión alcanzara grados de conversión variable según el tipo de proceso al que se seleccione convertir, pero en general se pueden apreciar que las secciones que requieren un grado de conversión más importante son:

Sección de reacción. La parte fundamental del proceso se lleva a cabo en el reactor, que dependiendo de este y de los catalizadores que se apliquen será el producto obtenido y el tratamiento que posteriormente se le seguirá dando. El licenciador de la tecnología tiene la capacidad de proporcionar el reactor que más convenga para la conversión y que cubra los requerimientos en cuanto a productos de acuerdo con el estudio de mercado. El servicio de enfriamiento que se proporciona al reactor para el control de la temperatura en el proceso fase “slurry” se lleva a cabo con agua de enfriamiento y en el de solución con reflujo del disolvente.

Sección de compresores secundarios. Los procesos seleccionados para la conversión son ambos a baja presión, donde compresores de alta potencia nos son requeridos en ninguna parte del proceso. Presiones tan grandes afectan directamente los costos de producción de los productos de baja densidad, mientras que para cualquiera de los procesos propuestos el factor por presión no es considerable.

Sección de compresión de gas de venteo. Esta sección no se emplea en los procesos propuestos, por lo que su utilización para otros fines, adecuación o desmantelamiento depende del proceso a escoger y a consideración del licenciador.

Sección de almacenamiento y preparación de catalizadores. Los catalizadores que emplean los procesos a alta presión son peróxidos orgánicos (peróxido de benzoilo, azodi-isobutironitrilo), mientras que para ambos procesos seleccionados para la conversión son metales de transición, sin embargo, de acuerdo con los actuales licenciadores de tecnologías, estos catalizadores son proporcionados listos para su uso en contenedores de distintas capacidades, por tal razón, no es necesaria ninguna sección para prepararlos o adecuarlos, pero si para introducirlos al proceso.

Sección de alimentación de materias primas. En esta parte del proceso se tendrá que adicionar una línea de alimentación, para el diluyente en el caso del proceso “slurry” o una de disolvente para el caso del proceso en fase solución.

Extrusor. Este equipo cambiará en cuanto a que la maquina sea capaz de trabajar el polietileno a obtener con el nuevo proceso. Cabe mencionar que propiedades tales como resistencia a la tensión, peso molecular, resistencia al impacto ambiental e índice de fusión varían de acuerdo con el tipo de polímero obtenido y puede impactar en el funcionamiento del extrusor.

Por lo que respecta a la sección de purificación de materias primas, pelletizado, purgado, sección de empaque, almacenamiento, embarque y todas las áreas administrativas no se contemplan cambios que puedan impactar.

V.2 PROPUESTA DE MODIFICACIÓN POR TIPO DE PROCESO.

Debido a la naturaleza de la información de la planta a alta presión, en cuanto a que es una tecnología patentada, no se conoce con detalle los equipos que componen cada una de las secciones. Las compañías licenciadoras de tecnología de polietilenoⁱ ofrecen ciertas características en sus procesos, así como una oferta económica por el licenciamiento¹ o venta de su tecnología que necesitan evaluarse para obtener el proceso que sea adecuado, que para este caso será el que ofrezca una tecnología de conversión factible y económicamente ventajosa.

Las dos alternativas propuestas serán analizadas por separado para poder observar quienes son los licenciadores de las tecnologías y cuales son los principales cambios que hay que considerarse en la modificación de la planta a alta presión.

V.2.1 PROPUESTA DE MODIFICACIÓN HACIA EL PROCESO FASE “SLURRY”.

Entre los licenciadores más reconocidos que cuentan con procesos en fase “slurry” se encuentran Phillips y Borealis que son compañías que poseen procesos de este tipo. Phillips sobresale como una de las compañías líderes en la producción de polietileno a nivel mundial y adicionalmente esta llevando a cabo alianzas con otras compañías a fin de mejorar su posición (ver anexo 2).²

La fase “slurry” maneja un diluyente (isobutano) en el medio de reacción, por lo que será necesario agregar una línea de alimentación para el diluyente, de acuerdo a la capacidad del reactor. Se necesita igualmente un tanque de almacenamiento.

ⁱ Los principales licenciadores de tecnología y el nombre de cada uno de los procesos se incluye en el anexo 2 de esta tesis.

En la sección de purificación de materias primas se deben de controlar los parámetros de las sustancias que puedan llegar a dañar o envenenar los catalizadores de metal de transición como lo son: agua, oxígeno, compuestos de azufre, monóxido de carbono y dióxido de carbono, sin embargo, equipos para el control de la calidad del etileno alimentado deben de existir actualmente.

Por la eliminación del compresor secundario se necesita de un sistema de bombeo para las materias primas, que permita su transporte a lo largo del reactor tubular. Bajo este punto es importante subrayar que el reactor tubular largo se cambia por un reactor tubular en forma de circuito “sin fin” a baja presión (aproximadamente de 44.6 Kg/cm²_man) y una temperatura de 107 °C, que cuenta con un sistema de enfriamiento similar al del reactor de alta presión.

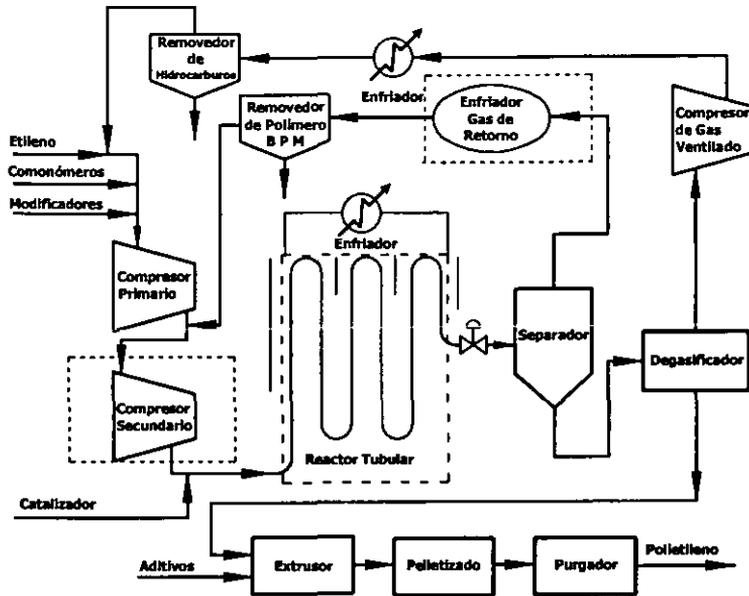
El separador por flasheo del proceso a alta presión también se emplea en el proceso en fase “slurry” a la salida del reactor, cuya permanencia requerirá que los datos de diseño satisfagan las necesidades del nuevo proceso.

Los vapores que son flasheados en el proceso en fase “slurry” pasan a un sistema de recuperación de diluyente que no existe en el proceso a alta presión por lo que será necesario instalarlo en lugar del enfriador de gas de retorno.

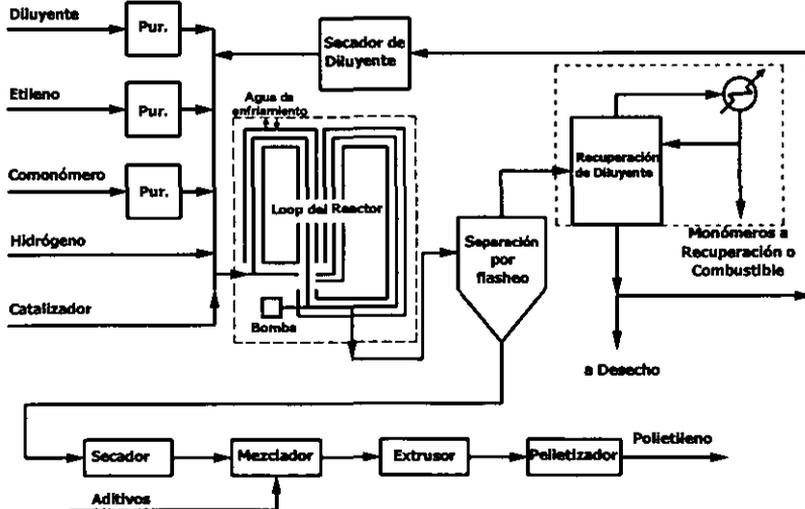
El extrusor es un equipo que de acuerdo con las características de polietileno a producir deberá verificarse mediante la realización de un estudio técnico para determinar las modificaciones que deben de realizarse o si no se prevén problemas con su funcionamiento.

Entre los productos que pueden obtenerse de esta posible modificación y que concuerdan con el estudio de mercado están el PEAD para moldeo por soplado y el PELBD para diversas aplicaciones.

En la figura 5.1 se pueden apreciar las principales secciones que pueden sufrir cambio en una conversión a fase “slurry”.



A. Proceso a Alta Presión. Las secciones encerradas por líneas punteadas son aquellas que tendrán modificaciones importantes al llevar a cabo la conversión a fase "slurry".



B. Proceso en Fase "Slurry". Las secciones de reacción y de recuperación de diluyente son parte importante del proceso fase "slurry" que el licenciador tomará muy en cuenta para la conversión hacia este proceso.

Figura 5.1. Esquemas comparativos entre el proceso a baja presión (A) y el proceso en fase "slurry" (B)³.

V.2.2 PROPUESTA DE MODIFICACIÓN HACIA EL PROCESO FASE SOLUCIÓN.

Entre los licenciadores que cuentan con procesos en fase solución se encuentran principalmente Dow Chemical, Du Pont, DSM, Nova Chemicals y ARCO, sin embargo, es importante mencionar que Dow es una compañía dedicada a la producción de polímeros, pero no al licenciamiento de tecnología.⁴

En el proceso en solución se maneja un solvente, por lo que será necesario agregar un sistema de almacenamiento y una línea de alimentación, de acuerdo a la capacidad del reactor.

La sección de purificación de materias primas debe de controlar los mismos parámetros que en el proceso en fase "slurry", ya que dichas sustancias pueden llegar a dañar o envenenar al catalizador.

Los catalizadores que se emplearan en este proceso, lo mismo que en el proceso en fase "slurry" son metales de transición.

En este caso, el compresor primario puede ser de utilidad porque la presión a la que debe llegar al reactor es de 7-49 Kg/cm²_man, que se considera una presión moderada, sin embargo, esto mantendría los costos de operación de éste equipo.

Al igual que el caso anterior se necesita de un sistema de bombeo para que las materias primas se inyecten al reactor.

El reactor que necesita el proceso es del tipo tanque agitado, cuyo enfriamiento será a través del reflujo del solvente a través de un condensador y un compresor, las temperaturas que soporta este tipo de reactor están en el intervalo de 100 hasta 250°C y presiones de 7 a 49 Kg/cm²_man.

El separador por flasheo del proceso a alta presión se conserva por su uso en el proceso en solución.

La sección integrada por el enfriador de gas de retorno y el removedor de polímero de bajo peso molecular en el proceso a alta presión, se sustituirá por un sistema de recuperación etileno-comonómero para el proceso en fase solución.

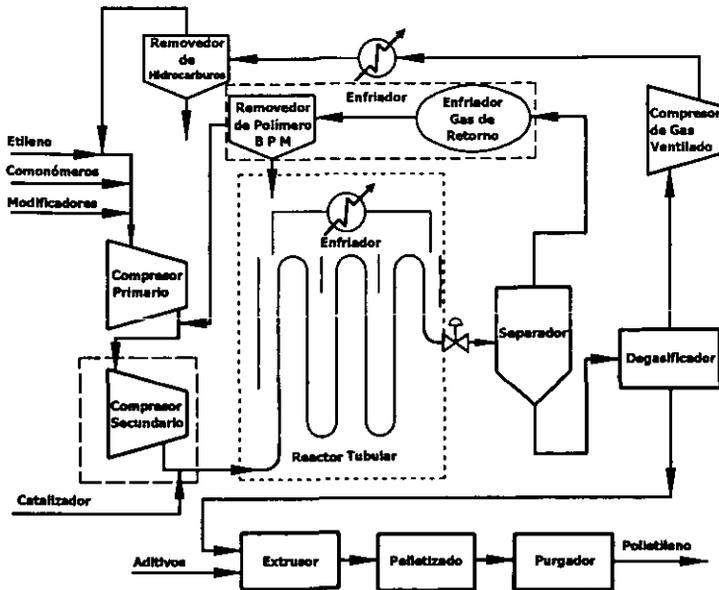
El proceso en solución requiere de un sistema de bombeo y uno de calentamiento antes de que el polímero obtenido sea llevado a un segundo equipo flash, el que también será necesario instalar en el proceso. Posteriormente a este último equipo deberá de instalarse un sistema de recuperación de solvente.

Lo mismo que en caso del proceso en fase “slurry” el extrusor tendrá que someterse a un estudio técnico para ver la posibilidad de uso en el proceso fase solución.

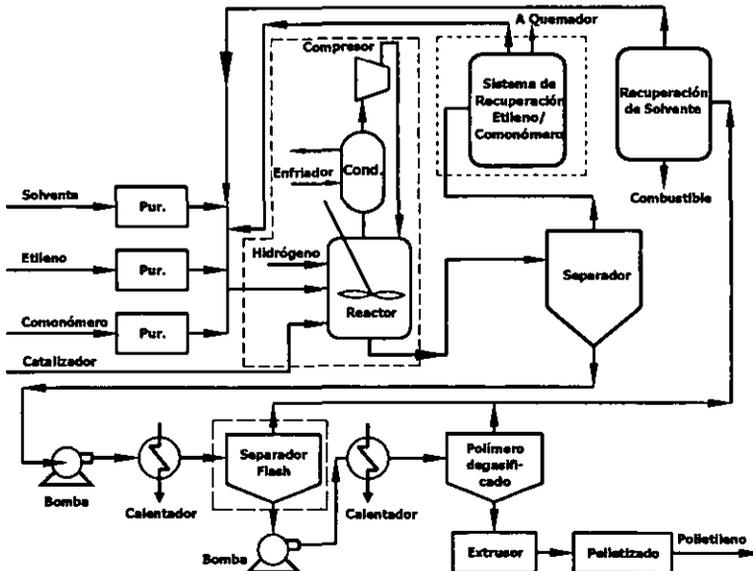
Los productos que se obtienen de esta conversión que concuerdan con el estudio de mercado esta el PELBD para rotomoldeo y el PEAD para película y moldeo por soplado.

La literatura reporta el conocimiento de tecnología existente para una conversión de este tipo.⁵

En la figura 5.2 se puede apreciar las principales secciones que pueden sufrir cambio cuando se convierte en fase solución.



A. Proceso a Alta Presión. Las secciones encerradas por las líneas punteadas son aquellas que tendrán modificaciones importantes al llevar a cabo la conversión a fase solución.



B. Proceso en Fase Solución. La sección de reacción, el sistema de recuperación de etileno-comonomero y la adición de otro equipo de separación flash son la parte importante del proceso en solución que el licenciador tomará muy en cuenta para la conversión hacia el proceso fase solución.

Figura 5.2. Esquemas comparativos entre el proceso a baja presión (A) y el proceso en solución (B)⁶.

V.3 RESULTADOS A LA PROPUESTA DE CONVERSIÓN.

Con el objeto de ejemplificar una planta de PEBD a la que se le proponga una conversión semejante a las que se han planteado anteriormente, se ha seleccionado una planta productora de PEBD que se encuentra en el sistema petroquímico nacional, dicha planta es la que se encuentra dentro del complejo petroquímico de “La Cangrejera”, ubicada en el estado de Veracruz, que cuenta con una capacidad de producción global de 240,000 toneladas anuales de éste polímero y que cuenta con tres trenes de producción, cada uno de ellos con una capacidad de producción de 80,000 toneladas anuales. Es importante mencionar que ésta planta productora de PEBD es la más grande que se encuentra en el sistema petroquímico nacional. Con base en la planta seleccionada para llevar a cabo la conversión, no se propondría la conversión completa de la planta productora de PEBD, más bien se propone la conversión de uno de los trenes de producción de dicha planta.

De acuerdo con uno de los objetivos del presente trabajo, la posibilidad de conversión de una planta de PEBD es grande, debido a que existe una gran diversidad de tecnologías para conversión, sin embargo, por tratarse de tecnologías especiales existe gran confidencialidad en cuanto a la información de cada una de ellas. Por tal razón, resulta difícil contar con un costo aproximado para una inversión de este tipo y por lo tanto se propone realizar un estudio de factibilidad, en el cual mediante intercambio de información con los licenciadores de tecnología se obtengan elementos económicos con menos incertidumbre respecto al costo de inversión.

Una serie de sugerencias en cuanto al contenido del estudio de factibilidad es la de contener dentro de su parte económica las necesidades que tienen actualmente los procesadores de los tres principales tipos de polietileno en México, así como analizar detalladamente quienes son los principales importadores de los distintos tipos de polietileno, además las características del polietileno importado y por último, los precios que se ofrecen por tipo y aplicación.

La otra parte importante dentro del estudio de factibilidad es la de preparar una propuesta de conversión que contenga la información necesaria de la planta a convertir y los productos que se desean obtener en la planta ya convertida, para poder ser enviada a cada uno de los licenciadores de tecnología de polietileno (ver anexo 2) que se han considerado que puedan comercializar éste tipo de tecnología, para que en base en cada una de las propuestas que realicen cada uno de los licenciadores, sea posible evaluar las ventajas y desventajas de cada una. Las propuestas de los licenciadores deben de contener la información técnica necesaria en cuando al cambio propuesto, cotizaciones económicas de los equipos y secciones a modificar, información acerca del pago de licencia, el pago de regalías y estimado en cuanto al periodo de recuperación de la inversión al ser aplicada la tecnología.

V.4 BIBLIOGRAFÍA:

- ¹ European chemical news (ECN), process review "*Licensing: a winning formula?*", Inglaterra, octubre de 1993, Vol. 59, pp. 4-6.
- ² Oil and Gas Journal, international petroleum news and technology, "*Chevron, Phillips to perform giant chemical joint venture*", USA, 14 de febrero del 2000., Vol. 98, No. 7, pp. 24-25.
- ³ McKetta John J. "*Encyclopedia of chemical processing and design*", Ed. John Wiley and Sons, USA, 1993, vol. 42, pp. 203, 206.
- ⁴ <http://www.dow.com/homepage/index.html>
- ⁵ Idem [3], pp. 205.
- ⁶ Idem [3], pp. 203, 209.

CAPÍTULO VI
CONCLUSIONES.

VI CONCLUSIONES.

De acuerdo con los resultados durante el desarrollo del presente trabajo de tesis, las conclusiones más importantes que se derivan son las siguientes:

1. El polietileno, considerando todos sus tipos es quizá el polímero más importante en cuanto a comercialización y uso en México.
2. La capacidad total actual instalada en cuanto a la producción polietileno de baja densidad (PEBD) y de polietileno de alta densidad (PEAD) es insuficiente, además, no se cuenta con capacidad instalada en México para la producción de PELBD.
3. De acuerdo con el estudio de mercado realizado, el polietileno en todos sus tipos (PEBD, PEAD, PELBD) presenta durante los últimos 5 años buenas tasas promedio de crecimiento anual: para el PEBD es de 1.5% para México vs 3.3% a nivel mundial, para el PEAD de 2% vs 5.27 y para el PELBD de 23% vs 8.6 % respectivamente.
4. En lo que respecta a las proyecciones realizadas para cada uno de los tipos de polietileno, estos presentan crecimientos sostenidos, estimándose que para el año 2005 en México habrá una demanda insatisfecha de 350 mil toneladas de PEBD, 390 mil toneladas de PEAD y 287 mil toneladas de PELBD. Esto si no se lleva a cabo un incremento en la capacidad instalada actual de producción.
5. Pemex no dispone de capacidad para producir PELBD, por ello, los procesadores de éste polímero que cada vez aumentan, se ven obligados a comprarlo a otros proveedores.
6. Los anterior implica que deben de considerarse dos opciones: instalar nuevas plantas para la producción de los distintos tipos de polietileno y/o considerar la conversión de una de las plantas existentes para producir PELBD, ya que éste polietileno es el motivo principal por lo que los procesadores acuden al proveedor de polietilenos importados, además, de ser el polietileno con mayores tasas de crecimiento.

7. De acuerdo con la diferencia de precios existentes entre los distintos polietilenos en México, es más conveniente para Pemex continuar con la producción a alta presión de PEBD que la conversión de una de éstas plantas para producir PELBD. Sin embargo se debe de considerar esta opción, pues Pemex pierde cada vez más posición estratégica en México en ésta materia, debido a que no puede suministrar un polímero que cuenta con un crecimiento notable.
8. Considerando la revisión técnica que se hizo de las tecnologías actuales para la producción de polietileno, pude comprobarse que las diferencias entre éstas y las actuales instaladas para la producción de PEBD son pocas en cuanto a numero pero quizás no en costo.
9. Considerando una planta existente para la producción de PEBD pudo apreciarse la semejanza entre varias secciones de la planta con los procesos en fase "slurry" y en fase solución principalmente. Por lo tanto se propone realizar un análisis más detallado tanto técnica como económicamente a fin de establecer las ventajas comparativas en la conversión a uno u otro proceso.
10. Debe resaltarse que las tecnologías para la producción de polietileno a nivel mundial, son consideradas como de "especialidad" y por lo tanto la información que se puede obtener al respecto es muy limitada. Debido a esto, solo pudo realizarse una revisión que debe de ser sujeta a un estudio más detallado en cuanto a los cambios que implica una conversión.
11. Las diferencias principales entre la planta considerada y una planta con proceso en fase "slurry" son parte de la sección de reacción (reactor), la sección de preparación de materias primas (diluyente y catalizador) y la sección de compresión (compresor secundario), por lo que éstas parte son susceptibles de cambio, en adición de una sección de recuperación de diluyente que debe de ser nueva.
12. Las diferencias principales entre la planta considerada y una planta con proceso en fase solución son parte de la sección de reacción (reactor), sección de preparación de materias primas (solvente y catalizador) y la sección de compresor (compresor secundario), debiéndose agregar también una sección de recuperación de solvente.

13. Puede apreciarse que las diferencias son prácticamente las mismas en caso de realizar una conversión a planta con proceso en fase "slurry" o bien, a una en fase solución. Pero debe mencionarse que existen diferencias notables en cuanto al reactor usado en una planta en fase "slurry" y una planta en fase solución, el tipo de catalizador, el tipo de comonomero, el tipo de diluyente o solvente según sea en caso, etc. Por ello se sugiere nuevamente el análisis más detallado.

14. Dado el manejo confidencial en cuanto a la información técnica y económica de cada tecnología, debe mencionarse que la forma más viable para estimar los costos que implicaría la conversión de la planta sería mediante propuestas y reuniones con los propios tecnólogos.

15. Por último, se considera que es viable técnicamente la conversión de una planta de PEBD como las instaladas en México a tecnologías más modernas, sin embargo, desde el punto de vista económico, debe analizarse a detalle.

ANEXO 1

TENDENCIAS HISTÓRICAS DE LA DEMANDA.

ANEXO 1. TENDENCIA HISTÓRICA DE LA DEMANDA.

A.1.1 FUENTE DE LA INFORMACIÓN.

Datos económicos fueron obtenidos de Internet en la pagina de INEGI:

<http://dgcnesyp.inegi.gob.mx/cgi-win/bdi.exe>

Los valores del índice nacional de precios al consumidor (INPC), son promedios ponderados de la suma mensual reportada con base a 1994 = 100.

Los valores del producto interno bruto (PIB) están dados en millones de pesos a precios de 1993 de la sección V para sustancias químicas, derivados del petróleo, productos del caucho y plástico.

A.1.2 TENDENCIA HISTÓRICA DE LA DEMANDA DE PEBD MEDIANTE EL ANÁLISIS DE REGRESIÓN MÚLTIPLE, DE ACUERDO CON:

A.1.2.1 Tasa de inflación.

Año X_1	Inflación X_2	Demanda PEBD (Y)
1990	29.93	346
1991	18.79	355
1992	11.94	418
1993	8.01	426
1994	7.05	466
1995	51.97	407
1996	27.70	448
1997	15.72	515
1998	18.61	506

La ecuación de la tendencia histórica de la demanda para el PEBD con base en la inflación es:

$$Y = -39260 + 19.923 X_1 - 1.63789 X_2$$

Con una varianza de 217.971.

Todas las regresiones múltiples fueron calculadas por el software para cálculos matemáticos de apoyo al libro de texto David M. Himmelblau, "*Principios y cálculos básicos de la ingeniería química*", Ed. CECSA, 6ª edición, 1999.

A.1.2.2 Producto interno bruto (PIB).

Año X_1	PIB X_2	Demanda PEBD (Y)
1990	34,725	346
1991	35,060	355
1992	35,684	418
1993	35,075	426
1994	36,270	466
1995	35,935	407
1996	38,296	448
1997	40,569	515
1998	42,563	506

La ecuación de la tendencia histórica de la demanda para el PEBD con base en el PIB es:

$$Y = -29675.8 + 15.0093 X_1 + 0.00482651 X_2$$

Con una varianza de 866.196.

A.1.2.3 Índice nacional de precios al consumidor (INPC).

Año X_1	INPC X_2	Demanda PEBD (Y)
1990	60.12	346
1991	73.75	355
1992	85.15	418
1993	93.49	426
1994	100.00	466
1995	135.00	407
1996	181.41	448
1997	218.83	515
1998	254.18	506

La ecuación de la tendencia histórica de la demanda para el PEBD con base en el INPC es:

$$Y = -45990.6 + 23.2921 X_1 - 0.164537 X_2$$

Con una varianza de 900.978.

**A.1.3 TENDENCIA HISTÓRICA DE LA DEMANDA DE PEAD
MEDIANTE EL ANÁLISIS DE REGRESIÓN MÚLTIPLE, DE
ACUERDO CON:**

A.1.3.1 Tasa de inflación.

Año X_1	Inflación X_2	Demanda PEAD
1990	29.93	226
1991	18.79	250
1992	11.94	293
1993	8.01	304
1994	7.05	359
1995	51.97	284
1996	27.70	352
1997	15.72	419
1998	18.61	415.5

La ecuación de la tendencia histórica de la demanda para el PEAD con base en la inflación es:

$$Y = -46234.7 + 23.3683 X_1 - 1.86276 X_2$$

Con una varianza de 175.

A.1.3.2 Producto interno bruto (PIB).

Año X_1	PIB X_2	Demanda PEAD (Y)
1990	34,725	226
1991	35,060	250
1992	35,684	293
1993	35,075	304
1994	36,270	359
1995	35,935	284
1996	38,296	352
1997	40,569	419
1998	42,563	415.5

La ecuación de la tendencia histórica de la demanda para el PEAD con base en el PIB es:

$$Y = -27976.8 + 14.012 X_1 + 0.00967886 X_2$$

Con una varianza de 878.729.

A.1.3.3 Índice nacional de precios al consumidor (INPC).

Año X_1	INPC X_2	Demanda PEAD (Y)
1990	60.12	226
1991	73.75	250
1992	85.15	293
1993	93.49	304
1994	100.00	359
1995	135.00	284
1996	181.41	352
1997	218.83	419
1998	254.18	415.5

La ecuación de la tendencia histórica de la demanda para el PEAD con base en el INPC es:

$$Y = -40141.2 + 20.286 X_1 + 0.101455 X_2$$

Con una varianza de 1071.81.

**A.1.4 TENDENCIA HISTÓRICA DE LA DEMANDA DE PELBD
MEDIANTE EL ANÁLISIS DE REGRESIÓN MÚLTIPLE, DE
ACUERDO CON:**

A.1.4.1 Tasa de inflación.

Año X_1	Inflación X_2	Demanda PELBD (Y)
1990	29.93	14
1991	18.79	16
1992	11.94	19
1993	8.01	25
1994	7.05	53
1995	51.97	100
1996	27.70	120
1997	15.72	130
1998	18.61	163.5

La ecuación de la tendencia histórica de la demanda para el PELBD con base en la inflación es:

$$Y = -39853.4 + 20.0142 X_1 + 0.769266 X_2$$

Con una varianza de 181.476.

A.1.4.2 Producto interno bruto (PIB).

Año X_1	PIB X_2	Demanda PELBD (Y)
1990	34,725	14
1991	35,060	16
1992	35,684	19
1993	35,075	25
1994	36,270	53
1995	35,935	100
1996	38,296	120
1997	40,569	130
1998	42,563	163.5

La ecuación de la tendencia histórica de la demanda para el PELBD con base en el PIB es:

$$Y = -30778.5 + 15.3695 X_1 + 0.00546377 X_2$$

Con una varianza de 272.066.

A.1.4.3 Índice nacional de precios al consumidor (INPC).

Año X_1	INPC X_2	Demanda PELBD (Y)
1990	60.12	14
1991	73.75	16
1992	85.15	19
1993	93.49	25
1994	100.00	53
1995	135.00	100
1996	181.41	120
1997	218.83	130
1998	254.18	163.5

La ecuación de la tendencia histórica de la demanda para el PELBD con base en el INPC es:

$$Y = -15765.2 + 7.90745 X_1 + 0.516555 X_2$$

Con una varianza de 191.349.

A.1.5 PRONOSTICO DE INFLACIÓN AL AÑO 2005.

Se seleccionaron las correlaciones calculadas con base en la inflación por obtenerse en estas un bajo valor en su varianza, por lo que para poder calcular los valores de las proyecciones de la demanda se necesita contar con valores estimados de la inflación.

Para el calculo de los valores pronosticados para la inflación en el periodo 2000-2005, se tomaron los valores históricos de los últimos 10 años y usando el software Excel con la aplicación de la formula de crecimiento se obtienen los valores que se muestran en la siguiente tabla:

Año	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Inflación pronosticada	16.42	18.9	21.1	21.8	19.7	15.5

ANEXO 2

LICENCIADORES DE TECNOLOGÍA PARA LA PRODUCCIÓN DE POLIETILENO.

ANEXO 2. LICENCIADORES DE TECNOLOGÍA PARA LA PRODUCCIÓN DE POLIETILENO.

El factor “tecnología” tiene implicaciones de gran importancia, ya que su repercusión puede sobrepasar el área financiera, donde incide en su costo asociado. Esto se debe a que los poseedores de la tecnología, los “tecnólogos”, suelen ser prestadores de servicios de ingeniería y licenciadores de derechos por el uso de sus procesos, con quienes se contraen no solo compromisos como el pago de regalías, sino otros como la confidencialidad de la información, la inalterabilidad no autorizada de los procesos por terceros, la vigencia de los convenios, etc, es decir, todo lo estipulado en los contratos.¹

A.2.1 PRINCIPALES LICENCIADORES DE TECNOLOGÍA EN POLIETILENO.²

Los licenciadores de tecnología para la producción de polietileno más importantes a nivel mundial, así como el tipo de proceso que emplean y los productos que son obtenidos se muestran en la tabla A.2.1.

Tabla A.2.1. Principales proceso y licenciadores de tecnología para la producción de polietileno.

PROCESO	TIPO	PRODUCTO	LICENCIADOR
Unipol	Fase gas	PEAD/PELBD	Union Carbide
Innovene	Fase gas	PELBD comonomero de hexeno	BP Chemicals
Spherilene	Fase gas	PELBD	Montell
Stamylex	Fase Solución Octeno	PELBD	DSM
Phillips	Slurry	PELBD comonomero de hexeno	Phillips
Borstar	Circuito Slurry	PELBD, PEAD	Borealis
Advanced Sclairtech	Solución	PEAD	Nova Chemicals
Catalloy	Fase gas	PELBD	Montell

Fuente: <http://www.chemsoc.org/gateway/chembyte/cib/lee2.htm>

A.2.2 ALIANZAS ESTRATÉGICAS.³

En los años recientes ha habido un alto incremento para conservar el rápido ritmo de cambio de facetas de los negocios de las poliolefinas. Con la maduración del negocio, los grandes protagonistas estan encontrando que la mejor elección para obtener beneficios esta en tomar ventaja de la considerable apertura de la economia de escala a aquella que combine los recursos, tanto en términos de producción como de investigación.

La más reciente alianza que se ha realizado es la de Chevron y Phillips Petroleum realizada en febrero del 2000, formando una alianza de 50- 50 % de sus operaciones químicas globales, esta nueva alianza combinara los negocios de las olefinas, polimeros y aromaticos de ambas compañías. La nueva firma será la cuarta más grande productora de polietileno, con una capacidad total de 2.5 millones de toneladas anuales.⁴

Una de las más recientes alianzas confirmada es la de Elenac, la alianza del polietileno entre BASF y Shell. La alianza hace a Elenac el segundo mayor productor de polietileno en Europa, una posición compartida en Europa con polímeros Italianos. Elenac ofrece PEBD, PELBD y PEAD, respaldando la integración a través del sistema de desintegradores de vapor para asegurar la alimentación continua. Esto significa que las facilidades de producción están directamente relacionados al desintegrador de vapor de Elenac y así se tiene una excelente obtención de etileno y propileno.

Anteriormente a 1997, Exxon y Union Carbide lanzaron sus tecnologías Univation alianza en tecnología de polietileno, en licenciamiento y suministro de catalizadores. La nueva compañía estará "creando, desarrollando y licenciando un rico arreglo de tecnologías de polietileno", dice Gregori McPike, Presidente de Univation y CEO, como también el desarrollo de producción y venta de catalizadores de metalocenos. Se venderá la tecnología polimerización Unipol en fase gas de Unión Carbide y catalizadores de metaloceno Exxpol de Exxon. La compañía se encuentra en Houston Texas, USA, y tienen las pretensiones de ser los primeros en escala completa de metalocenos a nivel mundial. El volumen exacto de las plantas está cubierto en secrecía, pero se conoce que Exxpol está produciendo lo suficiente para producir arriba de 1.4 toneladas de metalocenos de base polietileno por año.

Hace un año, Fina y Hoechst acordaron para patentes con licencia compartida en catalizadores de metaloceno para polietilenos.

Hacia finales de 1997, La compañía Dutch DSM adquirió Vestolen, el negocio en poliolefinas de Veba, Alemania, dando a DSM una adición de 150,000 toneladas por año de PEAD y 200,000 toneladas por año de polipropileno (PP).

A.2.3 BIBLIOGRAFÍA:

¹ Instituto Mexicano del Petróleo-Pemex “Evaluación de tecnologías en la industria de refinación del petróleo”, Mexico, Septiembre de 1998, pp. 4, 5.

² <http://www.chemsoc.org/gateway/chembyte/cib/lee2.htm>

³ Idem[2].

⁴ Oil Gas Journal, “*Chevron, Phillips to perform petrochemical joint venture organization call for reduced oxygenate use*”, viernes 11 de febrero del 2000;