

18  
29.



# UNIVERSIDAD NACIONAL, AUTONOMA DE MEXICO

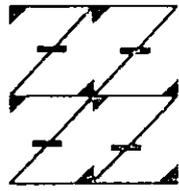
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
ZARAGOZA

## MODELO CINETICO PARA EL DIMENSIONAMIENTO DE UN REACTOR SEMIBATCH PARA LA OBTENCION DE PET.

# T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
LUIS XAVIER GONZALEZ MENDEZ

UNAM  
FES  
ZARAGOZA



LO HUMANO EJE  
DE NUESTRA REFLEXIÓN

ASESOR: ING. SALVADOR GALLEGOS RAMALES.

MEXICO, D. F.

1998.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

267401



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES \*ZARAGOZA\*  
JEFATURA DE INGENIERIA QUIMICA  
OF/082/035/97**

**C. Luis Xavier González Méndez**  
**P r e s e n t e .**

**En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:**

**Presidente: I.Q. Salvador Gallegos Ramales**

**Vocal: I.Q. Angel Gómez González**

**Secretario: I.Q. Esteban Minor Pérez**

**Suplente: I.Q. Roberto Ramírez Torres**

**Suplente: M. en I. Néstor Noé López Castillo**

**A T E N T A M E N T E**  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**  
**México, D.F., 27 de Octubre 1997**

**Ing. Magín Enrique Juárez Villar**  
**Jefe de la Carrera**

**Irm**

**A MIS PADRES.**

## ÍNDICE

RESUMEN

INTRODUCCIÓN 1

### 1. ESTUDIOS DE LOS PLÁSTICOS

1.1 Generalidades de los plásticos	
1.1.1 Clasificación, propiedades y usos	4
1.1.2 Procesos y mecanismos de polimerización	11
1.2 Termofijos	
1.2.1 Generalidades	15
1.2.2 Propiedades	15
1.2.3 Usos	17
1.3 Termoplásticos	
1.3.1 Generalidades	18
1.3.2 Propiedades	19
1.3.3 Usos	22

### 2. GENERALIDADES DEL PET

2.1 Antecedentes	25
2.2 Propiedades	26
2.3 Clasificación	28
2.4 Usos	30

### 3. PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE PET

3.1 Introducción	34
3.2 A partir de ácido tereftálico y etilenglicol	35
3.3 A partir de ácido tereftálico y óxido de etileno	36
3.4 A partir de dimetil tereftalato y etilenglicol	37

### 4. ETAPAS DE FORMACIÓN DE PET

4.1 Introducción	43
4.2 Etapa de transesterificación (primera etapa)	44
4.2.1 Esquema de las reacciones	45
4.3 Etapa de esterificación directa	48
4.3.1 Esquema de las reacciones	49
4.4 Etapa de policondensación (segunda etapa)	51
4.4.1 esquema de las reacciones	53

## 5. MODELO CINÉTICO PARA EL COMPORTAMIENTO DE UN REACTOR SEMIBATCH DE INTERCAMBIO DE ÉSTER

5.1 Introducción	59
5.2 Modelo matemático para el reactor semibatch	60
CONCLUSIONES	67
ÍNDICE DE TABLAS	69
ÍNDICE DE FIGURAS	70
BIBLIOGRAFÍA	71

## RESUMEN

En este trabajo, se presentó un modelo cinético teórico que establece la representación matemática de las reacciones llevadas a cabo en la etapa de transesterificación para el proceso de producción de polietilén tereftalato (PET), utilizando como materias primas etilenglicol (EG) y dimetil tereftalato (DMT). Este modelo, toma en cuenta aspectos de las reacciones involucradas en la etapa del proceso que afectan las ecuaciones representativas del reactor semibatch de intercambio de éster.

Se llevó a cabo un estudio de los plásticos, considerando su clasificación, propiedades fisicoquímicas y usos generales; lo mismo se realizó para el PET, con la finalidad de comprender su desarrollo industrial, de servicios y comercial.

Se analizaron los procesos de producción de PET, tomando en cuenta las reacciones elementales de generación del producto, las condiciones de operación básicas, los equipos y los diagramas de flujo para cada proceso. A partir de este análisis, se llegó a la conclusión que el proceso más adecuado y utilizado comúnmente en la industria, es el que emplea DMT y EG como materias primas.

Con base en lo anterior, se estudiaron las etapas de formación del producto, donde se consideraron las reacciones y condiciones de operación que son básicas para la representación matemática. Finalmente, se presentó la etapa esencial de modelado (de transesterificación), en la cual se muestran las reacciones y los parámetros que generan las ecuaciones que representan el modelo cinético teórico.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad los materiales plásticos han cubierto necesidades específicas en sectores industriales y domésticos. Las aplicaciones de los plásticos han crecido en las últimas décadas, ya que se están desarrollando actividades enfocadas a elevar la producción para satisfacer la demanda que presenta este sector, creando expectativas para la innovación y mejoramiento de los procesos.

Dentro de los plásticos, el polietileno tereftalato (PET) es el termoplástico que mayor desarrollo ha tenido dentro de la familia de los poliésteres; se considera como la más importante de las fibras sintéticas. Sus diferentes propiedades y su desarrollo en varios grados, ha llevado al PET a considerarse el termoplástico de mayor crecimiento a nivel mundial.

El objetivo de este trabajo, es presentar un modelo cinético teórico que pueda establecer la representación matemática de las reacciones llevadas a cabo en la etapa de transesterificación, las cuales son básicas para predecir el funcionamiento, si se conocen todos los parámetros cinéticos y constantes de equilibrio necesarios para su resolución, de un reactor semibatch de intercambio de éster para la etapa de transesterificación del proceso de producción de polietileno tereftalato, que a su vez pueden usarse para el posterior dimensionamiento del reactor; haciendo énfasis en aspectos de las reacciones involucradas en el proceso que afectan las ecuaciones que finalmente generan el modelo para el reactor.

El primer capítulo del presente trabajo desarrolla un estudio de los plásticos en función de su clasificación, de acuerdo a sus propiedades y características, con el fin de conocer los aspectos generales que hacen de estos polímeros los materiales de mayor uso, aplicaciones e innovaciones en las últimas décadas.

El segundo capítulo expone un estudio general del polietileno tereftalato, como son sus usos, aplicaciones, propiedades físicas y químicas, historia y desarrollo del mismo desde sus primeras síntesis y aplicaciones; tratando de dar una idea de la importancia del PET dentro de los plásticos y demostrando las ventajas de sus propiedades en comparación con la gran variedad de plásticos existentes.

En el tercer capítulo, se presentan los procesos de producción de polietileno tereftalato, a partir de las reacciones elementales, diagramas, equipo y condiciones, donde se hace un análisis general de las rutas para producir PET y una descripción de cada uno de estos procesos. Con base en el estudio de los mecanismos de las reacciones, se determinó que el proceso más adecuado, desde el punto de vista del proceso, para ser utilizado en la producción de PET, es el que mantiene como materias primas al Dimetil Tereftalato (DMT) y Etilenglicol (EG); de esta manera se conoce sobre que proceso y etapa del mismo se desarrolla el modelo cinético del reactor de intercambio de éster.

Conociendo el proceso más adecuado, en el capítulo 4 se analizan los aspectos particulares de cada etapa de formación del proceso (etapa de transesterificación y policondensación), tomando en cuenta reacciones y condiciones que son base para el modelado; donde se introduce la ruta de esterificación directa para el mejor entendimiento del

---

proceso en general y así comprender que los procesos de producción mencionados en el capítulo 3 son para generar el prepolímero (BHET), el cual pasa posteriormente a una etapa global de polimerización.

Finalmente, el capítulo 5 muestra en forma general las reacciones básicas que sirven para el modelado cinético; además, se describen los aspectos que determinan la eliminación de reacciones o de parámetros que generan las ecuaciones que representan el modelo y la determinación del tipo de reactor para el cual se genera el modelo.

El presente trabajo esta basado en la etapa de transesterificación (primera etapa), ya que por la complejidad del modelo de las reacciones, pocos trabajos la toman en consideración, generando escasez de datos cinéticos.

El modelo presentado es en forma global y necesita su resolución (ya sea analítica o numérica) para poder generar una predicción del rendimiento, donde se deben conocer los valores de los parámetros cinéticos y constantes de equilibrio que requieren las ecuaciones de este modelo.

***CAPÍTULO 1***  
***ESTUDIO DE LOS PLÁSTICOS***

## 1.1 GENERALIDADES DE LOS PLÁSTICOS

En éste capítulo se hará un estudio global de los plásticos y esencialmente, una comparación con los poliésteres (en especial el PET) en propiedades y usos.

Los plásticos son altos polímeros, generalmente sintéticos (hechos por el hombre), combinados con otros productos como agentes, carga, reforzantes, colorantes, plastificantes, etc.; la mezcla por medio de calor y presión puede moldearse o formarse en estado bruto y en su estado endurecido.

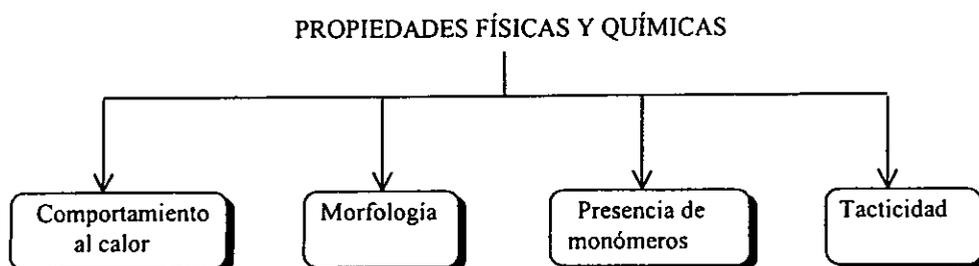
El desarrollo de los plásticos desde sus primeras apariciones y con la comercialización de gomas de hule natural y telas cubiertas de éste material, antes de descubrir la vulcanización en 1839, ha dado por resultado materiales de construcción nuevos y económicos para el ingeniero y el diseñador. Los plásticos pueden reemplazar a los metales y otros materiales, llegando a ser utilizados conjuntamente. Los plásticos son adecuados para gran número de aplicaciones por su solidez, resistencia al agua, excelente resistencia a la corrosión, facilidad de coloración y notable gama de coloración. El uso de plásticos para una aplicación específica depende de su composición, de sus propiedades particulares y del diseño del mismo. Las resinas sintéticas son la principal fuente de plásticos seguidos por los derivados de celulosa.

En éste trabajo se toman en cuenta los plásticos clasificados con base en su comportamiento al calor (termofijos y termoplásticos), ya que ésta es la gama de plásticos donde se encuentra el PET y con los que mantiene usos similares.

### 1.1.1 Clasificación, propiedades y usos

#### *Clasificación*

Los plásticos se pueden clasificar tomando en cuenta diferentes características, como son las propiedades físicas y químicas y su consumo. Tomando en cuenta las características físicas y químicas, los plásticos se dividen de acuerdo a su comportamiento al calor, morfología, presencia de monómeros y tacticidad; tomando en cuenta su consumo, se dividen en comodities, versátiles, técnicos y plásticos de especialidades.



---

Basándose en su origen se pueden agrupar en resinas naturales, derivados de celulosa, productos proteínicos y resinas sintéticas.

Para éste trabajo, la característica más importante de diferenciación de plásticos es el comportamiento al calor, ya que el PET se considera dentro de ésta clasificación. Basándose en su comportamiento al calor, los plásticos se dividen en termoplásticos y termofijos.

Los termoplásticos son materiales que reblandecen al calor para ser moldeados a conveniencia, al ser aplicado nuevamente calor reblandecen y moldean un producto igual o distinto (propiedad de reciclar).

Los termofijos son materiales que han sido moldeados o formados de igual manera que los termoplásticos, pero al aplicarles nuevamente calor se degradan y carbonizan, eliminando la posibilidad de ser reprocesados y formar un nuevo producto.

Basándose en el consumo, los plásticos son caracterizados como:

Plásticos commodities que se consumen en grandes volúmenes, mantienen márgenes de ganancia bajos, se venden con mínimos requerimientos de asistencia técnica, sus precios se adecuan al costo y a la competencia. Dentro de los plásticos commodities se conocen a los polietilenos, cloruro de polivinilo, polipropileno, poliestireno, PET y poliuretanos. Estos representan el 90% de la producción de termoplásticos.

Los plásticos versátiles son consumidos en volúmenes medios, no requieren gran tecnología de producción y transformación, satisfacen las necesidades de mercados definidos y el costo que mantienen esta vinculado a su funcionalidad. Ejemplos de plásticos versátiles son: poliuretano, polimetilmetacrilato, resinas epóxicas, resinas uréicas, resinas fenólicas, resinas de poliéster insaturadas, etc.

Los plásticos técnicos o de ingeniería son de relativo consumo bajo, mantienen una tecnología especializada en su procesamiento y transformación, mantienen altos márgenes de ganancia, son comercializados bajo rigurosa asistencia técnica, son usados como sustitutos de partes automotrices, eléctricas y electrónicas. Dentro de esta clasificación se conocen los poliésteres, poliamidas, policarbonatos, etc.

Los plásticos de especialidades son de poca diversificación, se consumen poco y bajo obligada asistencia técnica. Estos plásticos resultan normalmente de combinaciones con otros productos, modificando sus propiedades y adecuándolas a la especialidad, son tratados a partir de los 300°C, su uso es netamente riguroso y son comercializados bajo pedido especial, como partes automotrices y partes para maquinaria aeroespacial. Entre los plásticos especiales se conocen a: polímeros de cristal líquido, polisulfuro de fenileno, poliamida, poliéster imida, etc.

Tomando en cuenta su origen, los plásticos se dividen en resinas naturales, resinas sintéticas y productos proteínicos, los cuales se muestran en forma global dentro de la tabla 1.1.

Los plásticos al igual que las resinas (polímero al que se le han agregado aditivos para modificar algunas propiedades) son conocidos por nombres comerciales o por abreviaturas internacionales, como se muestra en las tablas 1.2 y 1.3.

**Tabla 1.1.** Clasificación de resinas y plásticos según su origen.

<b>1. Derivados de productos naturales (termoplásticos).</b>		
<b>A. Resinas naturales</b>	<b>B. Derivados de celulosa</b>	<b>C. Derivados de proteína</b>
a) Resinas de plantas	a) Celulosa regenerada:	a) Caseína-formaldehído
b) Resinas	Viscosa	b) Zeína
c) Goma laca	Cupramonio	c) Proteína de soya
d) Lignina	b) Ésteres de celulosa:	
	Nitrato	
	Acetato	
	Propionato	
	Mezcla de ésteres	
	c) Ésteres de celulosa:	
	Metil	
	Etil	
	Carboximetil	
<b>2. Resinas sintéticas formadas por polimerización por condensación (termofijos).</b>		
<b>A. Resinas fenólicas</b>	<b>B. Aminoresinas</b>	<b>C. Poliésteres</b>
a) Fenol-formaldehído	a) Urea-formaldehído	a) Alquidílicas
b) Fenol-furfural	b) Melamina-formaldehído	b) Insaturados
c) Resorcinol-formaldehído		c) Policarbonatos
<b>D. Poliésteres termoplásticos</b>	<b>E. Poliuretanos</b>	<b>F. Poliamidas</b>
a) Poliformaldehídos	(Termoplásticos en	(Termoplásticos)
b) Poliglicoles	ciertas condiciones)	
<b>G. Epóxidos</b>	<b>H. Resinas siliconas</b>	<b>I. Ionómeros</b>
	(Termoplásticos)	
<b>J. Polisulfonas</b>	<b>K. Polimidas</b>	

3. Resinas sintéticas formadas por polimerización de adición (termoplásticos).

A. Polietileno	B. Polipropileno	C. Polisobutileno
D. Polímeros de fluorocarburos	E. Acetato de polivinil y derivados:	F. Otros.
	a) Alcohol polivinílico	a) Éteres polivinílicos
	b) Acetales	b) Polímeros divinílicos
G. Cloruro de polivinilideno	H. Poliestireno	c) Cloruro de polivinilo
		I. Polímeros acrílicos

Fuente: Austin, (1988)

Tabla. 1.2. Tipos de resinas y plásticos con sus nombres comerciales.

1. Resinas termoestables.

Resinas fenólicas: Bakelite, Durez, Catalin, Formica, Indur.  
 Aminoresinas: Plaskon, Beetle, Cymel, Micarta, Melmac.  
 Resinas alquídicas: Glyptal, Rezyl, Becksol, Dulux.  
 Resinas epóxicas: Epon, Araldite, Ren, Epocast, Marblette.  
 Poliéster insaturado y resinas alílicas: Aropol, Atlas, Dapon.  
 Resinas silicón: Pyrotex, Dow Corning.  
 Poliamidas: Vespel, Kapton.

2. Resinas termoplásticas.

A. Derivados de celulosa.

Nitrato de celulosa: Celluloid, Pyralin, Nitron.  
 Acetato de celulosa: Kodapak, Tenite, Plastacele.  
 Propianatos de celulosa: Forticel, Reed.  
 Etil celulosa: Ethocel, Suplasco, Campco.

B. Resinas poliméricas.

Poliacrilatos: Plexiglas, Lucite, Acryloid.  
 Vinilos: Vinylite, Gelva, Butacite, Koroseal, Alvar, PVA.  
 Policarbonatos: Lexan, Merlon.  
 Estirenos: Styron, Lustresx, Loalin.  
 Poliamidas: Nylon, Zytel, Kevlar, Nomex.  
 Poliéteres: Penton, Calcon, Delrin.  
 Poliésteres: Mylar, Celanex, Eknol.

Fuente: Austin, (1988).

**Tabla. 1.3.** Abreviaturas internacionales de nombres de plásticos.

NOMBRE DEL PLÁSTICO	ABREVIATURA
Acetato de celulosa	CA.
Policloruro de vinilo.	PVC
Resina melamina-formaldehído	MF
Poliacrilonitrilo-co-butadieno	NBR
Poliacrilonitrilo	PAN
Policarbonato de bisfenol A	PC
Polietileno	PE
Polietilén tereftalato	PET
Resinas fenol-formaldehído	PF
Polisobutileno	PIB
Polimetil metacrilato	PMMA
Polioximetileno	POM
Polipropileno	PP
Poliestireno	PS
Politetrafluoro de etileno	PTFE
Poliuretano	PUR
Acetato de polivinilo	PVAC
Alcohol polivinílico	PVAL
Polivinil butiral	PVB
Policloruro de vinilideno	PVDC
Polifluoruro de vinilideno	PVDF
Polivinil piroldiona	PVP
Resinas urea-formaldehído	UF
Poliamida	PA
Poliéster insaturado	UP

Fuente: Fried, (1982).

Las resinas sintéticas formadas por polimerización por condensación generalmente son termofijas (moldeadas por calor son infusibles), y las resinas sintéticas formadas por polimerización por adición normalmente son termoplásticas (el calor las suaviza para moldear, mientras el frío las endurece).

### **Propiedades**

Las propiedades de los plásticos se pueden modificar reforzándolos con diferentes materiales, generalmente fibras. Las fibras que se suelen utilizar son las fibras de celulosa, de vidrio de carbón y filamentos metálicos. Dependiendo del uso al que sea sometido el plástico, se determinará si necesita un refuerzo y el tipo y propiedades de éste, variando las propiedades originales.

Entre las propiedades generales que presentan los plásticos se encuentra que:

- Son ligeros.
- Aislantes eléctricos.
- Agradables al tacto.
- Coloreables de manera uniforme.
- Pueden ser metalizados.
- Transparentes y resistentes al agua.
- Resistencia química.
- Higiénicos y no alérgicos.
- Resistentes a los hongos.
- Mantienen métodos de fabricación en masa.
- Libertad de diseño.
- Buena adaptabilidad.
- Un rango adecuado de propiedades mecánicas, resistencia al calor y la luz ultravioleta.

En general, los plásticos son materiales de alta resistencia y rendimiento que pueden sustituir al metal en muchos usos. Existen gran variedad de plásticos; cada uno tiene sus propiedades especiales y funciones similares, pero dependiendo de su manejo y disponibilidad se puede elegir el más adecuado para los fines requeridos.

De esta forma los plásticos se pueden comparar en función a su disponibilidad y manejo como mejor producto para un uso en especial, tomando en cuenta sus propiedades como producto puro o mezclado con otros materiales (reforzados).

La tabla 1.4 muestra una comparación entre las propiedades de algunos plásticos reforzados y no reforzados, demostrando que las mejores propiedades generales las mantienen los poliésteres sobre otros plásticos y fibras sintéticas. Observándose así, la mejor funcionalidad y propiedades del PET que otros productos destinados a los mismos usos.

## **Usos**

Los plásticos son adecuados para un gran número de aplicaciones por su solidez, resistencia al agua, resistencia a la corrosión, facilidad de fabricación y notable variedad de coloraciones.

El uso de un plástico para una aplicación en especial, como ya se mencionó, está en función de sus propiedades y su composición química. Algunos usos comunes son en defensas y tableros de instrumentos para automóviles, bombas, válvulas y engranes, ejes motrices y transmisiones.

Tabla 1.4. Comparación de plásticos reforzados y no reforzados.

	Peso específico	Absorción de agua a 24 hr. (%)	Resistencia a la tensión (MPa)	Elongación a la tensión (%)	Esfuerzo cortante (MPa)	Distorsión por calor y temp. (°C)	Resistencia a la flexión (MPa)
<b>Nylon 66</b>							
No reforzado	1.14	1.6	81	10	66	65	103
40% fibra de C	1.34	0.4	276	3-4	96	260	414
40% fibra de vidrio	1.46	0.6	214	2-3	83	260	290
<b>Poliéster</b>							
No reforzado	1.32	0.08	55	10	55	68	896
30% fibra de C	1.47	0.06	138	2-3	-	221	200
30% fibra de vidrio	1.52	0.04	134	3-4	55	221	193
<b>Polisulfona</b>							
No reforzada	1.24	0.20	70	50-100	62	173	106
30% fibra de C	1.37	0.15	131	2-3	48	184	176
30% fibra de vidrio	1.45	0.20	124	3-4	65	184	165

Fuente: Krantz y Mileuski, (1978).

Algunos plásticos se usan para ingeniería, como los acetales, fluoroplásticos, nylon, polióxido de fenileno, policarbonatos, polisulfuro de fenileno, polisulfonas, poliéter-imidas, poliéter-sulfonas, nylon-poliéteramidas en bloque y algunos otros copolímeros.

En el mercado arquitectónico se usan en la producción de bloques prefabricados, también en pisos, plomería y recubrimientos. En forma de empaque se usan como recipientes, envolturas y terminados.

En electrónica se utiliza en la fabricación de cintas para grabadoras, soportes para circuitos y aislantes. Se usa también para el moldeo de partes de aparatos electrónicos y domésticos, así como materia prima para partes de éstos mismos. Sirven como espumas estructurales en la fabricación de muebles y como material para los mismos.

En sus diferentes aplicaciones, los plásticos son suministrados en forma de resina y en forma procesada. En forma de resinas son suministrados en estado líquido, polvos y granulados. En estado líquido son usados normalmente como adhesivos y recubrimientos en variados productos, creando una capa impermeable principalmente al agua. En polvos son utilizados para el moldeo, principalmente las resinas termofijas. En forma de gránulos, los

termoplásticos usados en el proceso de moldeo son suministrados en estructuras cúbicas, esféricas y cilíndricas. En forma procesada los plásticos se agregan como películas para recubrimientos, láminas y perfiles con diferentes formas como cilindros y tubos, fibras como filamentos y fibras cortas, espumas para relleno y laminados.

Por su variedad de aplicaciones los usos de los plásticos son innumerables y gracias a sus buenas propiedades son de los materiales de mayor uso en la actualidad.

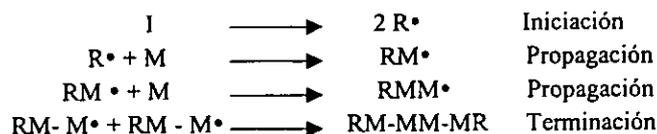
### 1.1.2 Procesos y mecanismos de polimerización

#### • *Procesos de Polimerización*

Tradicionalmente los polímeros son clasificados en dos grupos principales, polímeros de adición y polímeros de condensación, en función al proceso de polimerización con el cual fue manufacturado.

La polimerización por adición se lleva a cabo mediante una serie de conversiones que producen un polímero con una unidad estructural que se repite y es idéntica a la del monómero del que se forma. En la polimerización por condensación, los polímeros tienen una unidad que se repite, a la que le faltan ciertos átomos que están presentes en el monómero original. La reacción se lleva a cabo mediante la combinación de dos o más unidades con la respectiva eliminación de una molécula simple como el agua, metanol o ácido clorhídrico. Durante la polimerización o después de ella, las cadenas largas de algunos polímeros pueden reaccionar entre sí para formar un material eslabonado en cruz, que es más resistente y duro que el polímero de cadena lineal.

En las reacciones de adición, el polímero es sólo un producto de la reacción. La polimerización por adición ocurre casi invariablemente por el mecanismo de reacción en cadena, incluyendo los radicales libres.



La molécula iniciadora (I) se rompe dejando en libertad radicales R•, éstos atacan a las moléculas del monómero dando los productos RM•. La reactividad en la iniciación es preservada por los radicales libres y el ataque se da a lo largo de toda la cadena. Los radicales RM• continúan atacando el monómero original dando radicales libres RMM•, esto continúa hasta que todo el monómero sea atacado y los radicales libres se combinan juntos llegando a la terminación de la reacción de adición.

La polimerización al igual que el peso molecular se incrementan rápidamente mientras se encuentran reaccionando y tendiendo a la terminación del monómero. Estas reacciones de adición involucran reacciones en cadena, en la cual el acarreador de la cadena puede ser un ion o una sustancia reactiva con un electrón no apareado llamado radical libre. Un radical libre se forma normalmente por la descomposición de un material relativamente estable llamado iniciador.

La segunda clase de reacciones de polimerización, la reacción de condensación, ocurre por el mecanismo de reacción por etapas. La polimerización por condensación se escribe en forma general como:



MN y PQ pueden ser el mismo compuesto.

En la formación del polímero ocurre condensación entre las moléculas polifuncionales para producir una molécula polifuncional más grande, con la posible eliminación de una molécula pequeña como agua, metanol, etc.

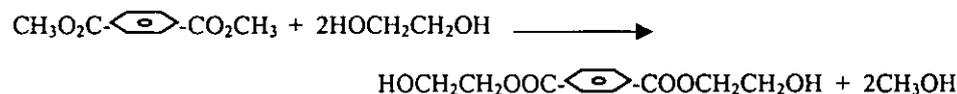
Un poliéster se forma por una reacción de condensación entre monómeros bifuncionales, con la eliminación de agua. En forma general se representa como:



La polimerización del polietilén tereftalato se lleva a cabo por reacción de condensación entre el ácido tereftálico y el etilenglicol con la eliminación de agua:



entre el etilenglicol y el dimetil tereftalato, con la respectiva eliminación de metanol:



también funciona utilizando óxido de etileno y ácido tereftálico sin eliminación de producto ligero:







## 1.2 PLÁSTICOS TERMOFIJOS

### 1.2.1 Generalidades

Se conocen como termofijos a los plásticos que reblandecen al aplicarles calor, pueden ser moldeados y endurecen al enfriar; pero una vez endurecidos, no pueden ser moldeados nuevamente, descomponen y carbonizan.

Los materiales termofijos están compuestos de moléculas largas enlazados entre sí en tres direcciones por enlaces primarios o de valencia. No se rompen por calor hasta que el compuesto descompone. Los termofijos polimerizan cuando se moldean o forman. Una mezcla primaria se expone al calor, presión o a un catalizador, sólo o en combinación en un tiempo suficiente para reforzar los enlaces dentro y entre las grandes moléculas. La mezcla primero se suaviza y puede reforzarse en la forma deseada, pero se endurecerá permanentemente, sin oportunidad de suavizarla sin que se descomponga. Generalmente, los termofijos tienen resistencia y dureza más altas pero con tenacidad más baja que los termoplásticos.

Un ejemplo de formación de un termofijo es la reacción entre el fenol y el formaldehído para producir una resina fenólica. Bajo condiciones apropiadas de presión y temperatura, algunas moléculas de formaldehído forman enlaces en cadenas lineales y otras forman enlaces entre las cadenas de moléculas de fenol. Si el producto se calienta a una temperatura excesiva se quema y se descompone y nunca suaviza una vez que esta formada.

Así, la mayoría de las resinas sintéticas formadas por polimerización por condensación son termofijas.

Como la deformación requiere de la ruptura de sus enlaces primarios, estos plásticos tienden a ser duros, aunque con poca flexibilidad (pueden romper al contacto).

### 1.2.2 Propiedades

Los plásticos termofijos son fuertes, duros, resisten el calor y los solventes, resisten la corrosión, la electricidad, tienen baja conductividad térmica, se pueden colorear, etc.

Se pueden manejar propiedades globales de algunos plásticos termofijos y de sus familias, ya que estos mantienen propiedades generales similares (tabla 1.6). Sin embargo es conveniente manejar sus propiedades físicas y químicas, en función de la clase de plástico termofijo a la que pertenecen (tabla 1.5).

Tabla 1.5. Algunas propiedades físicas de plásticos termofijos.

Clase	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Resistencia a la tensión (MPa)	Temperatura máxima de servicio (°C)	Resistencia dieléctrica (V/ml)	Absorción de agua en 24 hr (%)
Alquidílicos	-	21-62	150	-	-
Alílicos	-	28-55	180	-	-
Aminos	1.76-1.98	5-10	80-100	460	0.1
Epóxidos	1.1-1.7	34-207	260	500	0.1-0.5
Fenólicos	1.2-1.45	34-69	150-260	100-500	0.2-0.6
Melamina	1.76-1.98	-	177	460	0.1
Poliésteres (excepto tereftalatos)	1.06-1.75	7-345	65-150	340-570	0.16-0.67

Fuente: Dyle, (1988); De Garmo, (1988).

Tabla 1.6. Propiedades generales de algunos plásticos termofijos.

Material	Propiedades Generales
Epóxidos	Resistencia moderada al contacto, alta resistencia dieléctrica, resistencia química, resistencia a la intemperie, facilidad de coloración, alta temperatura de servicio, fuertes cualidades adhesivas, buena resistencia al calor.
Melamina	Es el más duro de los plásticos, alta resistencia dieléctrica, temperatura moderada de servicio, facilidad de coloración y estabilidad dimensional.
Fenólicos	Resistencia moderadamente alta, alta temperatura de servicio, restricciones de coloración, estabilidad al calor, resistencia al impacto, elevada resistencia a la corrosión química y penetración de la humedad.
Poliestireno	Baja resistencia al impacto, alta resistencia dieléctrica, claridad óptica, facilidad de coloración, baja temperatura de servicio, bajo costo, facilidad de procesamiento, excelente resistencia a ácidos, álcalis y sales, se ablandan con hidrocarburos.
Poliéster	Resistencia moderadamente alta, estabilidad dimensional, fácil manejo, buenas propiedades eléctricas, altas temperaturas de servicio, resistencia química y al calor, bajo costo y buenas propiedades mecánicas.
Silicones	Mantienen las temperaturas de servicio más altas, baja fricción, alta resistencia dieléctrica, flexible, resistencia a la humedad, estabilidad térmica y a la oxidación, inertes por lo general.

Tabla 1.6. Continuación.

Vinilo	Resistencia a la abrasión, tenacidad, facilidad de coloración, baja temperatura de servicio.
Urea	Facilidad de coloración, alta resistencia dieléctrica, resistencia al agua, baja temperatura de servicio.
Uretano	Resistencia moderada, alta tenacidad, muy flexible, coloreable, buena resistencia a la intemperie y al desgaste, bajas temperaturas de servicio.

### 1.2.3 Usos

Los materiales termofijos varían en sus aplicaciones dependiendo de la familia de plástico que se trate; por lo tanto, los usos generales de los termofijos pueden ser parecidos o iguales a los de los termoplásticos. Así, se deben establecer los usos de los termofijos en forma individual o por familias, para determinar las principales aplicaciones de cada uno de estos. Los usos son mostrados en la tabla 1.7.

Tabla 1.7. Usos principales de los materiales termofijos.

Material	Usos Principales
Epóxidos	Tanque para productos químicos, tuberías, bases para circuitos impresos, dados para juegos de mesa, domos, recipientes a presión, laminados, adhesivos, pisos, forros, hélices, recubrimientos, estructuras de filamento enrollado.
Melamina	Vajillas para mesa, componentes eléctricos, cubiertas de mesa y mostradores.
Fenólicos	Accesorios eléctricos, juguetes, botones, gabinetes de aparatos, aislamiento térmico, cubiertas para mesa y mostradores, formas estructurales expuestas a la erosión, resinas de impregnación, balatas para frenos, resinas de hule, madera estructural, laminados, colas, adhesivos, moldes.
Poliestireno	Juguetes, partes eléctricas, cajas de baterías, accesorios de iluminación, conductos rígidos, aislamiento, espumas, torres de enfriamiento, recipientes de paredes delgadas.
Vinilo	Aislamiento eléctrico, recubrimientos para pisos, mangueras de agua, impermeables.

Tabla 1.7. Continuación.

Poliéster (excepto tereftalatos)	Partes eléctricas, partes para el sistema de encendido de automóviles, ductos para calefacción, cajas para transporte, tinas para lavandería, embarcaciones, carrocerías de automóviles, botones, recubrimientos, botellas y recipientes, fibras.
Silicones	Aislamientos eléctricos a altas temperaturas, laminados de altas temperaturas, empaquetaduras, bujes, sellos, espaciadores, agentes desmoldeantes, hules, resinas para encapsular, agentes antiespumantes y diferentes usos para impermeabilizar.
Urea	Partes eléctricas coloreadas, botones, vajillas de mesa, aislamiento térmico.
Ureanos	Engranajes, cojinetes, anillos, calzado, espumas para tapicería, partes de carrocería de automóviles, aislamientos, forros interiores de espuma, aglutinantes, adhesivos.

Fuente: Dyle, (1988); Austin, (1988).

### 1.3 TERMOPLÁSTICOS

#### 1.3.1 Generalidades

Se conoce a los termoplásticos como los materiales plásticos que reblandecen por calor y presión, pueden ser moldeados al gusto y endurecen al enfriar; pero a diferencia de los termofijos pueden ser moldeados nuevamente.

Los termoplásticos están compuestos de moléculas largas separadas químicamente. Se mantienen juntos por enlaces secundarios, los cuales forman en conjunto las fuerzas de atracción entre las moléculas; estos enlaces secundarios son más débiles que los enlaces primarios de los termofijos. Cuando las moléculas son separadas por calor, los enlaces secundarios se debilitan y el material tiende a suavizar y a fundir, para nuevamente ser moldeado.

Los termoplásticos comerciales son amorfos o cristalinos. Los amorfos, también conocidos como vídriosos, mantienen moléculas que se encuentran entremezcladas sin orden aparente. Entre los más comerciales se encuentran el poliestireno, polimetilmetacrilato y los policarbonatos. En forma cristalina las moléculas largas están dobladas en arreglos regulares en pequeños cristales delgados, unidos dentro de paquetes en formas más grandes llamados

esferulitas, los cuales componen la estructura interna total. Los cristalinos y esferulitas se encuentran rodeadas por material amorfo, pero con tendencia a estar interconectados por muchos enlaces de fibras pequeñas de material cristalino. Entre los termoplásticos cristalinos más comerciales se encuentran el polietileno, polipropileno isotáctico, acetal y nylon.

Una forma rara de termoplásticos son los plásticos modificados con hule, como el ABS, en el que existe hule en cantidades pequeñas en forma de partículas redondas totalmente dispersadas en una matriz vidriosa rígida, formando un material duro pero que puede romper al contacto.

La mayoría de las resinas sintéticas formadas por procesos de polimerización por adición son termoplásticas. La polimerización por adición se efectúa mediante una serie de conversiones que producen un polímero que mantiene una unidad estructural repetida y que es idéntica a la del monómero del que está formado.

Las fuerzas entre las partículas individuales están en función directa de las masas e inversa de una potencia de la distancia entre ellas. Las moléculas largas y con peso molecular alto tienen fuerzas asociativas grandes y forman plásticos tenaces y resistentes. Las cadenas moleculares relativamente rectas pueden empacarse estrechamente y formar plásticos rígidos; los materiales con moléculas enrolladas o en ramas tienden a una mejor flexibilidad. Los radicales sustitucionales forman moléculas bipolares y mantienen una atracción magnética entre las moléculas. Las moléculas isotácticas son bipolares y tienden a formar estructuras estrechas, formando materiales que reblandecen a temperaturas relativamente altas. Los plásticos llamados amorfos tienen pocos enlaces asociativos y reblandecen a temperaturas más bajas, en tanto que los materiales cristalinos soportan temperaturas más bajas que las sustancias orgánicas, ya que contienen en su estructura un mayor número de enlaces.

En general, los plásticos relativamente claros se consideran amorfos, ya que los termoplásticos cristalinos dispersan la luz, haciendo un material translúcido.

### 1.3.2 Propiedades

La naturaleza de las moléculas, al igual que la forma en como se encuentren estructuradas, determinan las propiedades de un material termoplástico.

Ya que los termoplásticos están disponibles en muchos grados y variedades, estos pueden presentar una diferencia en propiedades. Las propiedades deseadas pueden ser físicas, químicas, mecánicas, de servicios o visuales. Algunos materiales termoplásticos tienen propiedades únicas. Así los celulósicos tienen alto brillo; los vinilos pueden fluir y mantener una alta resistencia al desgaste con gran flexibilidad. Por lo tanto, las propiedades de los termoplásticos se pueden agrupar en familias, dando un enfoque de las propiedades (físicas) más importantes de los termoplásticos comerciales (tabla 1.8).

Tabla 1.8. Propiedades físicas de los termoplásticos más comunes.

Material	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Resistencia a la tensión (MPa)	Temp. máx. de servicio (°C)	Resistencia dieléctrica (V/mil)	Absorción de agua en 24 hr. (%)
ABS	1.02-1.06	28-55	120	300-400	0.2-0.3
Acetales	-	55-69	80-105	-	-
Acrílicos	1.12-1.19	42-69	60-110	1200	0.22
Celulósicos	1.18-1.24	10-59	50-90	250-350	1.8-2.1
Fluoroplásticos	2.1-2.3	17-45	175-290	450-550	-
Ionómeros	-	14-34	70	-	-
Fenóxidos	-	48-117	75	-	-
Poliamidas	-	55-207	120-150	-	-
Policarbonatos	1.2	62-72	120	400	0.15
Poliésteres (tereftalatos)	-	55-121	110	-	-
Poliétilenos	0.96	4-48	90	440	0.003
Polimidas	-	69-172	515	-	-
Polipropilenos	0.9-1.27	34-59	120	520-800	0.03
Poliestirenos	1.05-1.15	14-55	60-80	400-600	< 0.2
Polisulfonas	-	69	150-260	-	-
Vinilos	1.16-1.55	7-48	60-105	25-500	0.2-1
Polivinilos	1.4	-	121	1200	0.22

Fuente: Dyle, (1988); De Garmo, (1988).

Dichas propiedades físicas son de las más importantes que presentan estos materiales. Las propiedades globales o generales que presentan los termoplásticos más comunes son expuestas en la tabla 1.9.

Tabla 1.9. Propiedades generales de algunos termoplásticos.

Material	Propiedades Generales
ABS	Dureza, rigidez y tenacidad; amplio espectro de propiedades, degradable a la intemperie, facilidad de coloración.
Acetales	Fortaleza y rigidez con buena resistencia a la humedad, calor y químicos; resiste la mayoría de los solventes pero no los ácidos minerales fuertes. Facilidad de coloración, alta vida a la fatiga, baja fricción.
Acrílicos	Resistencia moderada, suavidad. baja resistencia al calor, buena óptica, buena resistencia eléctrica, claridad de cristal, resistencia a la intemperie.

Tabla 1.9. Continuación.

Celulósicos	Tenacidad, facilidad de proceso, buena transparencia y brillo de superficie, facilidad de coloración, resistencia moderada al calor, baja temperatura de servicio, alta resistencia al impacto, a la intemperie, alta resistencia eléctrica, baja conductividad térmica, lustre notable.
Propianatos	Resistencia moderada, alta tenacidad, buena resistencia a la intemperie, facilidad de coloración, claridad óptica, baja temperatura de servicio.
Nitrocelulosa	Es más tenaz de los termoplásticos, buena facilidad de formado, envejecimiento insatisfactorio, flamable, baja temperatura de servicio.
Poliésteres	Alta resistencia química, excelente resistencia al calor, a los productos químicos y a la flama, bajo costo, buenas propiedades mecánicas y eléctricas y resistencia al agua, abrasión y tenacidad.
Fluoroplásticos	Inercia química, alta temperatura de servicio, baja fricción, baja resistencia a la fluencia plástica, alta resistencia a la intemperie, inercia a la electricidad y a la temperatura, baja fricción, baja resistencia mecánica, poca permeabilidad.
Ionómeros	Ligeros, tenaces, transparentes y flexibles, cierta fluencia, resistencia a la abrasión, buenas propiedades de flexión a bajas temperaturas.
Poliamidas	Alta resistencia, tenacidad, se endurece con el trabajo, baja fricción, buenas propiedades dieléctricas, fuertes, resistentes y moldeables, ligeros, resistentes a la abrasión, autoextinguibles, absorbe agua y suaviza con solventes.
Policarbonatos	Alta resistencia mecánica y eléctrica, ductilidad, rigidez y transparencia, alto índice de reflexión, excelentes propiedades químicas, eléctricas y térmicas, estabilidad dimensional, autoextinguibles, resistencia al manchado, buena resistencia a la deformación y la intemperie y alta temperatura de servicio.
Poliétilenos	Resistencia moderada, alta tenacidad, buenas propiedades dieléctricas, baja fricción, flexibilidad, tenaz a -98°C, buena resistencia a la humedad, es el plástico de más uso, muchos grados, rígido, bajo factor de potencia, resistencia mecánica escasa, resistencia sobresaliente a vapores y humedad.
Poliestirenos	Baja resistencia al impacto, buena resistencia eléctrica y al manchado, facilidad de coloración, claridad óptica, baja temperatura de servicio, bajo costo, fácil procesamiento, excelente resistencia a ácidos, álcalis y sales, adaptabilidad, se ablandan con hidrocarburos.

Fuente: Dyle, (1988); Moore, (1987).

### 1.3.3 Usos

Los usos de los materiales termoplásticos son muy variados, dependiendo de la familia a la que pertenecen y sus propiedades, se distingue a que tipo de aplicación será destinado. Los usos más comunes de los termoplásticos comerciales se presentan en la tabla 1.10, en la cual resaltan los múltiples campos donde pueden ser aplicados estos materiales, que van desde herramientas caseras y recubrimientos ligeros hasta piezas perfectamente moldeadas para usos predeterminados, como son las partes para la industria electrónica.

**Tabla 1.10.** Usos principales de los termoplásticos más comunes.

Material	Uso
ABS	Molduras de automóviles, impulsores, cajas, tuberías, cascos, perillas, rejillas, tubos, envoltorios de aparatos, manijas.
Acetales	Engranajes, piñones, carretillas, muelles de hojas, cojinetes, abanicos, tuberías, válvulas, impulsores, comunicaciones en promedio.
Acrílicos	Lentes, señales, placas, decoraciones, exhibidores, carátulas, acabados transparentes y coloreados, botellas, ventanas y partes moldeables.
Celulósicos	Perillas, manijas, aparatos domésticos, guarniciones, acabados transparentes, empaques, bolas de billar, tuberías, volantes de automóvil, botones, empaques, cintas, acabados para textiles y papel, agentes espesantes, cintas magnéticas, envases, tubos.
Nitrocelulosa	Bolas de ping-pong, artículos huecos y de poco peso.
Poliésteres	Válvulas, partes de bombas en ambientes corrosivos, medidores, engranes, camas, rodillos, componentes electrodomésticos, recubrimientos, botellas, películas, fibras, partes para diferentes aparatos.
Fluoroplásticos	Tuberías, partes de bombas, partes electrónicas, cojinetes sin lubricación, empaquetaduras, revestimientos, antiadhesivos, cuerpos para bobinas, sellos, aislamiento eléctrico, blindajes abrasivos, aplicaciones criogénicas.
Poliamidas	Envases, levas, cojinetes, partes de bombas, cuerpos para bobinas, empaques, tubería de alta presión, telas, cerdas, suturas en materiales textiles, tubos, cojinetes, engranes, empaques, aislamiento.

**Tabla 1.10.** Continuación.

Policarbonatos	Hojas de seguridad, señales, lentes, globos y accesorios de alumbrado, cubiertas protectoras, mirillas de calibradores, engranes, conexiones hidráulicas, cuerpos para bobinas, partes de aparatos domésticos, componentes electrónicos, sustitución de metales, cascos protectores, películas fotográficas, fundición a troquel.
Poliétilenos	Utensilios caseros, tuberías y conexiones, botellas de plástico desechables (últimamente sustituido por el PET), artículos deportivos, aislamiento eléctrico, alojamientos, revestimientos, películas, empaques, moldes, forros.
Poliestirenos	Tubería, carátulas, aislamiento a alta frecuencia, cajas de baterías, placas dentales, lentes, conductos rígidos, espumas, recipientes de paredes delgadas

Fuente: Moore, (1987); Austin, (1988).

## ***CAPÍTULO 2***

### ***GENERALIDADES DEL PET***

## 2.1 ANTECEDENTES

El uso de los primeros polímeros naturales como la gatupercha, el ámbar y la goma laca fue desarrollado hace miles de años. Al transcurrir el tiempo se tuvo la necesidad de modificar estos materiales para una diversificación de usos, surgiendo así los materiales semi-sintéticos, producidos mediante un tratamiento químico o físico de la resina natural, mejorando sus propiedades originales.

En 1938 Charles Goodyear descubre el primer material semi-sintético, al reaccionar azufre con hule natural caliente, formando el hule vulcanizado, el cuál presenta características de resistencia a los cambios de temperatura y a los esfuerzos mecánicos.

Para 1907 se introducen los polímeros sintéticos, cuando el Dr. Leo Baekeland descubre la baquelita a partir de un compuesto de fenolformaldehído y que se comercializó en 1909, el cuál presentaba resistencia mecánica, aislamiento eléctrico y resistencia a elevadas temperaturas.

En 1928 el químico Wallace Carothers formuló una hipótesis, donde especificaba que si los polímeros formasen una cadena, entonces se obtendría una fibra larga. Esta hipótesis fue comprobada por Julian Hill, obteniendo un polímero en forma de fibra alargada.

En 1935 se sintetizaron filamentos que poseían una elasticidad notable y se le dio el nombre de fibra 66. En 1936 comenzó la utilización de éste polímero bajo el nombre comercial de nylon, producido por la compañía Dupont, siendo la primera fibra sintética verdadera.

Carothers logró obtener poliésteres lineales en 1932, a partir de ácidos dicarboxílicos, alifáticos y dioles.

En 1939 J.R. Winfield y J.T. Dickson, trabajando en los laboratorios de la Calico Printers Association (Gran Bretaña), encontraron que las propiedades técnicas de los polímeros encontrados por Carothers mejoraban por la incorporación, en las cadenas moleculares, de anillos bencénicos.

Winfield y Dickson descubrieron el PET cuando condensaron ácido tereftálico con etilenglicol y en 1941 patentaron la elaboración del polietilén tereftalato (PET), para ser utilizado como polímero para fibra y en 1955 hace su aparición en el mercado mundial.

Más tarde se desarrollaron una gran cantidad de materiales sintéticos, por parte de la creciente industria del plástico (tabla 2.1)

Tabla 2.1. Primeros plásticos, país y año de introducción.

PLÁSTICOS	AÑO	PAÍS
Nitrato de celulosa	1870	U.S.A.
Acetato de celulosa	1905	Alemania
Poliestireno	1930	Alemania
Cloruro de polivinilo	1933	Alemania
Polimetil-metacrilato	1934	Inglaterra
Poliétileno de baja densidad	1939	Inglaterra
Poliamida	1939	U.S.A.
Politetrafluoroetileno	1950	U.S.A.
Poliétilén tereftalato	1953	U.S.A.
Poliétileno de alta densidad	1955	Alemania
Polipropileno de alta densidad	1957	Italia
Policarbonato	1959	Alemania
Polioximetileno	1960	U.S.A.
Polisulfona	1965	U.S.A.
Polimetilpenteno	1965	Inglaterra
Poliétileno lineal de baja densidad	1977	U.S.A.

Fuente: Hall,(1989).

## 2.2 PROPIEDADES

Para todos los polímeros y en este caso el PET, las propiedades físicas y químicas dependen, principalmente del peso molecular del polímero y de la aplicación o uso al que sea destinado.

Para las propiedades físicas, térmicas y mecánicas se usan métodos de análisis de American Society for Testing and Materials (ASTM). Los límites de flamabilidad están basados en métodos de Underwriters Laboratories Inc. (UL).

El PET es uno de los mejores materiales sintéticos y se conocen múltiples fibras de PET como: Dacron, Fortrel, Grilene, Kodel, Lanol, Lavsan, Lirelle, Tergal, Terital, Terlenka, Terilene, Trevira, Uxcron, etc.; múltiples películas de PET como: Hostaphan, Impet, Melinex y Mylar; diferentes materiales de moldeo como: Arnite, Beetle PET, Hostadur, Kodapak, Kodar, Melinar, Rynite, Petlon, Petlox, Techster E, Tenite politereftalato.

Para los diferentes tipos de PET se conocen diferentes propiedades, las cuales no varían en gran rango sus valores, salvo excepciones dependiendo del uso. Generalmente, el PET tiene alta resistencia al ataque de ácidos, bases, luz en varias longitudes de onda, sales y

demás factores que influyen en su comercialización; por tanto, es uno de los productos con mayor perspectiva a futuro y uno de los de mayor demanda, gracias a sus excelentes propiedades.

En forma general, las propiedades del PET se pueden observar en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Propiedades del PET.

PROPIEDAD	VALOR	PROPIEDAD	VALOR
Fuerza de rompimiento (g/cm <sup>2</sup> )	46 x 10 <sup>2</sup>	Entalpía de fusión (KJ/mol)	2.69
Coefficiente de fricción	0.45	Entropía de fusión (J/mol °K)	48.6
Conductividad térmica (W m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	37.5 x 10 <sup>-3</sup>	Calor de combustión (KJ/Kg)	-2.16 x 10 <sup>4</sup>
Expansión térmica (K <sup>-1</sup> )	1.7 x 10 <sup>-5</sup>	Calor de absorción (KJ/Kg mol) CO <sub>2</sub>	-3.1 x 10 <sup>4</sup>
Compresibilidad (Mpa)	6.99 x 10 <sup>6</sup>	Coefficiente de expansión (cm/ %cm)	1.1 x 10 <sup>-5</sup>
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.501	Fuerza al impacto (J/ m)	2.4 x 10 <sup>2</sup>
Fuerza dieléctrica (V /cm)	2.95 x 10 <sup>6</sup>	Punto de fusión (°C)	250-265
Constante dieléctrica (23° C y 60 Hz)	3.30	Temperatura de servicio (°C)	-60 - 150
Factor de disipación (23° C y 60 Hz)	0.0025	Constante de solubilidad (cm <sup>3</sup> /STPcm <sup>3</sup> Pa)	7.5 x 10 <sup>-7</sup> Oxígeno
Tensión superficial (mN/m)	39.5	Difusividad térmica (cm <sup>2</sup> s) 33 °C	9.29 x 10 <sup>-4</sup>
Fuerza tensil (MPa)	172	Módulo de torsión (Mpa)	720
Conductividad térmica (W/m °K)	0.147	Módulo de Young (MPa)	1.41 x 10 <sup>4</sup>

Fuente: Alger, (1989).

## 2.3 CLASIFICACIÓN

Tomando en cuenta las características y propiedades que presentan los plásticos, el PET se puede clasificar en base a su estructura química, de acuerdo a su uso y por el método de manufactura o hilado empleado en su elaboración.

Para poder clasificar el PET se tienen que clasificar en forma global los polímeros, ya que éste plástico pertenece a éstos últimos materiales.

Los polímeros son moléculas gigantes o macromoléculas. Los polímeros naturales incluyen proteínas, polisacáridos y ácidos nucleicos. Los polímeros artificiales se consideran tan variados como los naturales y son unos de los materiales más usados en la actualidad.

Los polímeros están formados de miles de unidades repetidas conocidas como monómeros. En un proceso de policondensación se forman los dímeros, continuando los trímeros, los tetrámeros y finalmente los polímeros.

Los polímeros también pueden ser clasificados de acuerdo a su procedencia, en: naturales y artificiales o sintéticos.

Considerando la forma de las macromoléculas, son clasificados en lineales, ramificados y reticulados.

Los polímeros lineales están formados por largas cadenas de macromoléculas no ramificadas, ordenadas paralelamente. Los ramificados están constituidos por macromoléculas donde la cadena principal presenta una serie de ramificaciones laterales. Los reticulados mantienen las macromoléculas con cadenas y ramificaciones entrelazadas.

Basándose en las reacciones de formación, los polímeros se dividen en polimerizados, policondensados y poliaductos. En los polimerizados, las macromoléculas se han formado por la unión de monómeros no saturados con apertura de su doble enlace y sin la separación de moléculas sencillas. Los policondensados mantienen un enlace entre los monómeros, que tienen al menos dos grupos reaccionantes, con la separación de algún producto con bajo peso molecular (agua, amoníaco, etc.). En los poliaductos como en los policondensados, la reacción se lleva a cabo entre monómeros, pero sin el desprendimiento de productos de bajo peso molecular.

Tomando en cuenta la estructura química, los polímeros se dividen en carbopolímeros, carboxipolímeros, carboazopolímeros, carboatiopolímeros y siloxipolímeros.

Los carbopolímeros están constituidos por macromoléculas que contienen exclusivamente carbono e hidrógeno. Los carboxipolímeros contienen, dentro de la estructura de sus macromoléculas, carbono, hidrógeno y oxígeno. Los carboazopolímeros constan

esencialmente de cadenas con carbono, nitrógeno e hidrógeno, aunque algunas veces se encuentran productos que contienen oxígeno. Los carbtiopolímeros contienen en sus macromoléculas carbono, azufre e hidrógeno, principalmente. Las cadenas y ramificaciones principales de los siloxipolímeros están formadas por silicio, oxígeno e hidrógeno.

Con base a sus propiedades físicas, térmicas y químicas, los polímeros se clasifican en elastómeros, fibras y plásticos (mostrados en la tabla 2.3).

Los elastómeros son los polímeros que tienen propiedades elásticas y recobran completamente su forma, al ser estirados hasta un 1000% más de su forma original. Su módulo inicial de tensión-fuerza se incrementa al estar sometido al alargamiento constante. Dentro del límite del rango de temperatura usado, el módulo para los elastómeros aumenta al incrementarse la temperatura, perdiendo propiedades.

Las fibras son polímeros normalmente usados para tejer, como el nylon. Tienen un elevado módulo de elasticidad. Su extensibilidad al corte es frecuentemente menor al 20%. Si la fibra es estirada lentamente, soltándose después y permitiendo que se relaje, parte de la deformación se recupera inmediatamente, mientras la parte restante permanece en el nuevo estado de deformación. Las propiedades mecánicas de las fibras sintéticas comerciales no cambian considerablemente en un rango de temperaturas de -50 a 150 °C. Las fibras se caracterizan por tener buena elongación (alargamiento), buena estabilidad termal (resistencia al planchado), hilamiento (facilidad para ser convertido en filamentos) y las demás propiedades dependen del uso al que sea destinado en los textiles.

Los plásticos son sólidos duros y moldeables, generalmente mantienen su módulo de tensión intermedio. Incrementando la temperatura baja su rigidez y aumenta su flexibilidad al corte. Al incrementarse la fuerza tensil y la rigidez se reduce su flexibilidad. Gracias a su comportamiento al exponerse a incrementos de temperatura y presión, puede tomar forma o moldearse en su estado bruto o en su estado endurecido.

**Tabla. 2.3.** Elastómeros, plásticos y fibras más comunes.

Elastómeros	Plásticos	Fibras
Polisopreno Polisobutileno Polibutadieno	Polietileno Politetrafluoroetileno Poliestireno Polimetilmetacrilato -fenol-formaldehído -urea-formaldehído	
← Cloruro de polivinilo → ← Poliuretanos →		
	← Poliésteres → ← Poliamidas →	

Los polímeros plásticos se subdividen de acuerdo a su consumo y de acuerdo a sus propiedades físicas y químicas. Tomando en cuenta las propiedades físicas y químicas, y esencialmente su comportamiento al calor, los polímeros plásticos se pueden subdividir en termoplásticos y termofijos.

Los termoplásticos son los materiales que reblandecen o funden por acción del calor para ser moldeado. Al aplicárseles nuevamente calor, pueden fundirse y moldear un producto nuevo o igual. Los termofijos son los materiales que reblandecen por acción del calor y la presión, pero al aplicarles nuevamente calor y presión se degradan y carbonizan y, por tanto, no pueden formar o moldear un producto nuevo.

Considerando las propiedades del PET, estudiadas con anterioridad, se clasifica al PET como termoplástico. Los termoplásticos se pueden subdividir en: poliamidas, poliuretanos, epóxidos y poliésteres, en base a sus características y composición química, pero principalmente, por el grupo químico que los identifica.

A partir de la estructura del PET, éste se puede clasificar como poliéster, ya que cuenta con el grupo éster dentro de su estructura molecular. Los poliésteres son compuestos macromoleculares donde los grupos éster están incorporados como puentes de enlace en las cadenas moleculares. Los poliésteres se obtienen por policondensación de polialcoholes con ácidos mono y dicarboxílicos.

Tomando en cuenta su constitución química, los poliésteres se dividen en: poliésteres lineales y poliésteres reticulados. Dentro de los poliésteres reticulados se encuentran las resinas alquílicas y las resinas no saturadas. Dentro de los poliésteres lineales se encuentran los policarbonatos y los tereftalatos.

En forma global, el PET es un polímero termoplástico de la familia de los ésteres lineales; puede plastificar en forma reversible, solidificándose de nuevo al enfriar. Funde sin descomponerse y se puede reciclar.

## 2.4 USOS

Los usos a los que está destinado el PET dependen directamente de los sectores industriales a los que sea destinado y del tipo o grado de PET que sea utilizado. Así, se trabajan tres tipos o grados de PET en el mercado: grado botella o envase, grado película y grado fibra. Dependiendo del grado del producto se sabrá el uso al que esté destinado.

El PET grado botella es utilizado como recipiente contenedor de diferentes y variados productos, ya sean comestibles o no. Esta variedad de PET logra, por sus mejores propiedades, sustituir materiales destinados a servir de recipientes o contenedores, tales como el latón, vidrio y polietileno de alta densidad.

El PET grado botella es aplicable a un gran número de productos, que han preferido el uso del PET por su mayor durabilidad, resistencia y porque puede ser reciclado. En forma de botella puede servir para contener aceites comestibles, aceites lubricantes, jugos de frutas, refrescos, etc; en forma de tarro puede contener salsas, mermeladas, café, cremas, mayonesas y un sin fin de productos de uso común. Es ocupado como material para diversos aparatos eléctricos e industriales; se puede utilizar como bases de carcazas de aparatos electrodomésticos y por su carácter aislante, puede servir como aislante en una gran variedad de aparatos de cinta para grabar y reproducir audio y vídeo. Es usado como material base para cintas magnéticas, cintas para computadoras, cintas de audio y vídeo, motores eléctricos, engranes, etc.

El PET grado película puede ser destinado al empaque de alimentos, también para el laminado sellado térmicamente o metalizados. Para productos sensibles a la humedad y requieren una larga vida en anaquel (tales como dulces, fármacos, reactivos químicos y polvos para bebidas, etc.) se usan películas PET metalizadas con aluminio y recubiertas con PVCD, sellados térmicamente. Otro uso para la película de PET es la adhesión de tintas y recubrimientos, donde la película es tratada químicamente para permitir imprimir, recubrir, laminar, metalizar y colorear.

El PET grado fibra es usado, gracias a su alta resistencia y elongación, como material base en la producción de llantas, telas y cordeles; también es usado para producir mangueras, hilos de costura sintéticos y refuerzos en materiales plásticos. Uno de los principales usos del PET grado fibra es la producción de telas. Otros usos pueden ser el empaquetamiento de materiales sin humedad, mantas para lavandería, etc.

El PET grado fibra puede ser utilizado en una gran variedad de artículos, gracias a sus propiedades (resistencia química, gran resistencia al estiramiento y raspaduras, etc.), como pequeños recubrimientos de artículos, recubrimientos aislantes, separador de materiales, aislante de humedad, o como piezas de menor o mayor tamaño en diferentes aparatos o utensilios. Puede servir como filamentos en pequeñas correas de elevadores industriales, recubriendo con filamentos y funcionando como aislante en motores industriales. Así, el PET grado fibra, por su disponibilidad de hilamiento, puede ser utilizado en un sin número de productos en la actualidad.

Otros usos del PET en general es como piezas completas o partes para diferentes artículos, películas de rayos X, circuitos impresos, placas de aplicaciones industriales, diseño por moldeo, tubos, etc.

Las resinas del PET son usadas para la producción de filamentos textiles y fibras industriales, cuerdas para llantas. Son utilizadas cuando hay alta deflexión por calor y temperatura. Usos típicos incluyen partes de automóviles semejantes a monteras del distribuidor, deflectores de ventiladores, conectores, partes exteriores, cubiertas y extensiones de defensas. La resistencia a solventes y alta deflexión por calor, permite el reemplazamiento de piezas metálicas por resinas del PET.

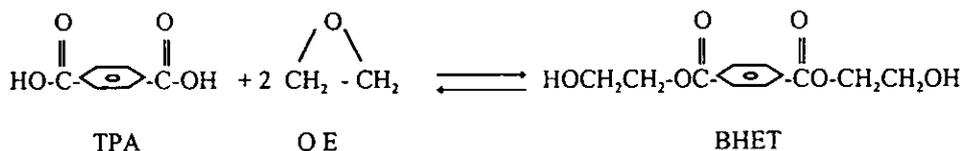
Uno de los usos más nuevos es dentro de la medicina; en la fabricación de algunos equipos médicos, venas sintéticas, huesos sintéticos, órganos internos, etc., lo que presenta un panorama muy amplio en el consumo del PET.

## ***CAPÍTULO 3***

# ***PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE PET***



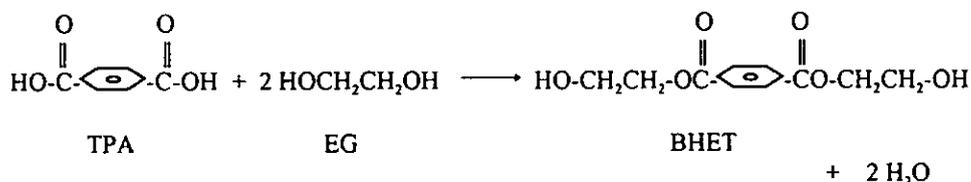
El proceso que utiliza la ruta de ácido tereftálico (TPA) y óxido de etileno (OE) mantiene la reacción mostrada abajo, la cual se lleva a cabo a una temperatura de 116°C y presiones superiores a la atmosférica:



Esta reacción es seguida por la reacción de policondensación, que se lleva a cabo a una presión cercana a la atmosférica y a un rango de temperatura de (260-290°C).

### 3.2 PET A PARTIR DE ÁCIDO TEREFTÁLICO Y ETILENGLICOL

El proceso comienza al introducir ácido tereftálico (TPA) y etilenglicol (EG) mediante alimentadores tipo tornillo al primer reactor, donde se produce el bis(2-hidroxiethyl)-tereftalato (BHET). El EG es previamente calentado a una temperatura de 232 °C. Para los reactores se requiere una presión de 4.5 Kg/ cm<sup>2</sup>, llevándose a cabo la siguiente reacción:



La reacción se lleva a cabo agitando la mezcla y a una temperatura de 200°C a 260°C. Conforme avanza la reacción, el agua formada se separa en forma de vapor junto con rastros de etilenglicol, éste último se separa y se recicla al reactor.

El producto formado se envía a la sección de prepolimerización, después se manda a otra sección donde se trabaja a vacío, de 1 a 5 mm Hg y una temperatura de 285°C. El exceso de etilenglicol es eliminado, dando un poliéster de bajo peso molecular, el cual entra a otro polimerizador. Cabe mencionar que después se continúa en forma similar que el proceso con dimetil tereftalato.

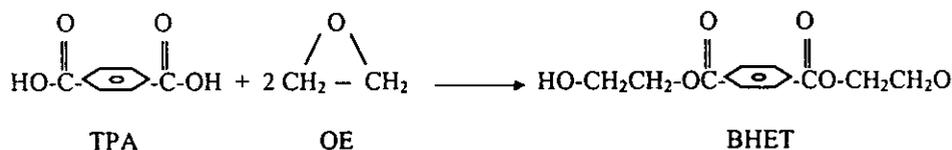
Se puede ahorrar en materia prima usando TPA en lugar de DMT para la esterificación. Se conoce que en éste proceso se utiliza cerca del 15% menos de TPA en comparación con DMT para producir el mismo polímero, siendo los costos del proceso muy similares.

El diagrama de flujo de proceso para el PET, a partir de ácido tereftálico y etilenglicol, es presentado en la figura 3.1.

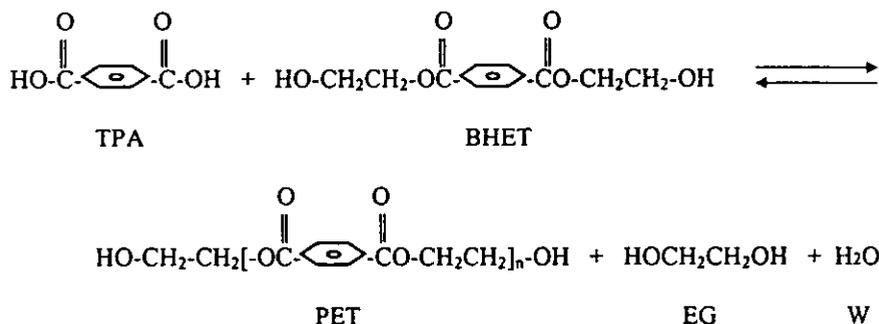
### 3.3 PET A PARTIR DE ÁCIDO TEREFTÁLICO Y ÓXIDO DE ETILENO

El ácido tereftálico se introduce a través de los alimentadores de tornillo a un tanque de mezclado y se le agrega benceno de reposición y una mezcla de óxido de etileno-benceno de recirculación, junto con el catalizador (trietanolamina); la mezcla formada en emulsión se alimenta al reactor de ácido tereftálico (TPA)-óxido de etileno (OE). Una parte adicional de óxido de etileno se agrega directamente del almacenamiento.

El reactor utilizado es un tanque agitado, provisto de una chaqueta y de bobinas internas de enfriamiento para remover el calor de reacción. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 115°C y una presión de 16 Kg/cm<sup>2</sup>, manteniendo un tiempo de residencia de 100 min, aproximadamente, y llevándose a cabo la siguiente reacción:



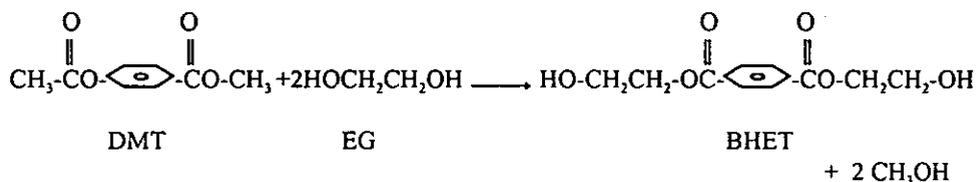
En la chaqueta del reactor se evapora benceno (enfriando la reacción), aproximadamente el 60% del TPA se transforma en BHET. El efluente del reactor se pasa a través de un evaporador, eliminando la mayor parte de óxido de etileno y benceno remanentes. Posteriormente pasa a un segundo reactor, produciéndose la siguiente reacción:



El segundo reactor trabaja a una temperatura de 250 °C y una presión de 1 Kg/cm<sup>2</sup>, manteniendo un tiempo de residencia de 2 horas; el prepolímero producido tiene un peso molecular promedio de 2000g/gmol; posteriormente pasa a la sección de polimerización y el proceso continua similarmente al proceso de etilenglicol con dimetiltereftalato. El diagrama de flujo de proceso se presenta en la figura 3.2.

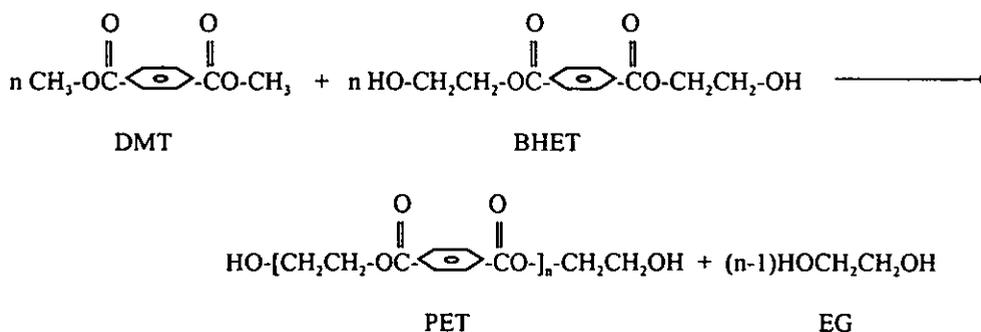
### 3.4 PET A PARTIR DE DIMETILTEREFTALATO Y ETILENGLICOL

El dimetiltereftalato se introduce por medio de un alimentador de tornillo al fundidor, posteriormente se bombea al domo del reactor de transesterificación. El etilenglicol de almacenamiento se calienta y pasa al tanque mezclador junto con el catalizador (acetato de zinc). El efluente obtenido pasa al reactor de transesterificación, donde la reacción es:



La relación de alimentación de EG-DMT es 2:1, manteniéndose un tiempo de residencia de líquido de 2.5 horas. El reactor opera a presión atmosférica y 140-200°C de temperatura, el que en realidad es una columna de platos. El metanol producido se recupera en el domo de la columna y en el fondo de la misma se obtiene una corriente que contiene en su mayoría etilenglicol y parte metanol, retornándose al reactor de intercambio de éster.

La corriente del fondo se envía a la sección de policondensación. Se opera a una presión de 0.5 mm Hg y una temperatura de 235 °C a 280 °C. En estos reactores se obtiene el etilenglicol en la parte superior, recuperándose posteriormente. Se obtiene un polímero de peso molecular aproximado a 20000 g/gmol. La reacción de polimerización es:



---

El polímero resultante se envía a un manejo de efluentes y formulación final. El diagrama de flujo de proceso se representa en la figura 3.3.

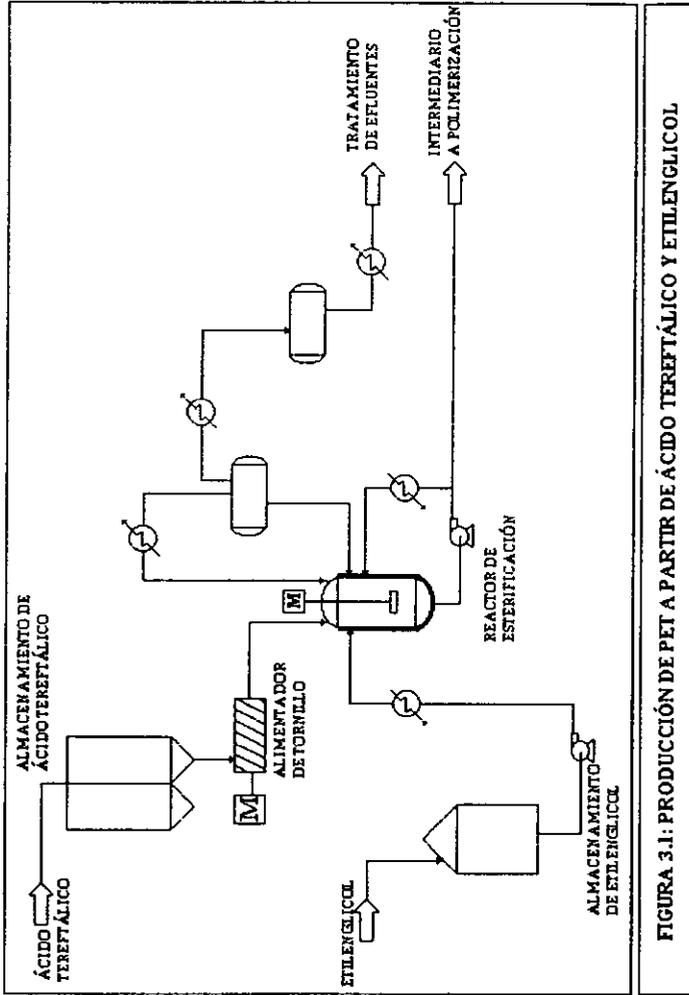


FIGURA 3.1: PRODUCCIÓN DE PET A PARTIR DE ÁCIDO TEREFTEÁLICO Y ETILENGLICOL

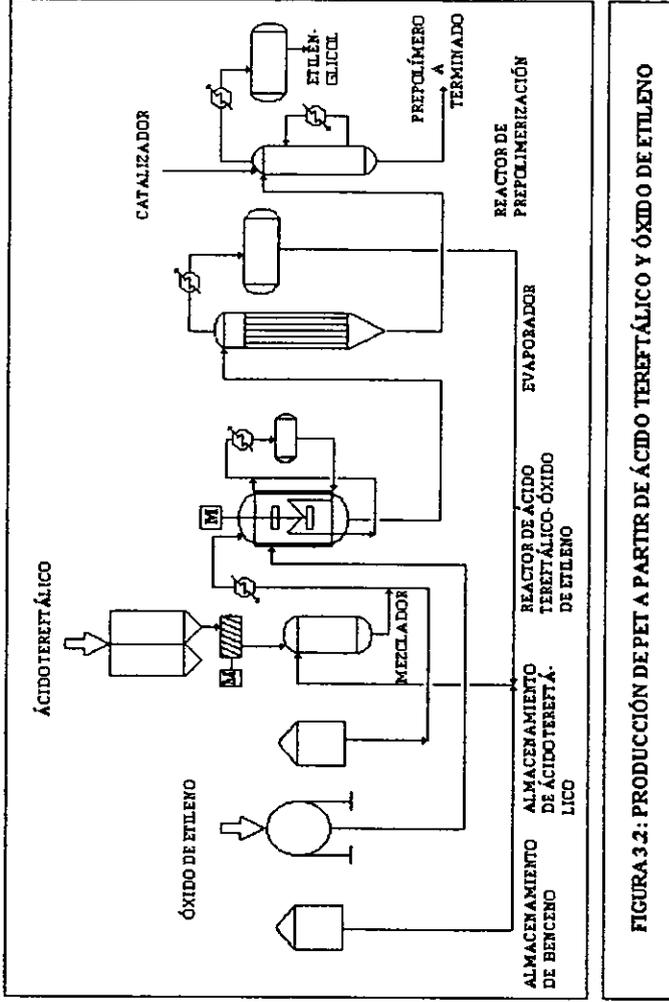


FIGURA 3.2: PRODUCCIÓN DE PET A PARTIR DE ÁCIDO TEREFTÁLICO Y ÓXIDO DE ETILENO

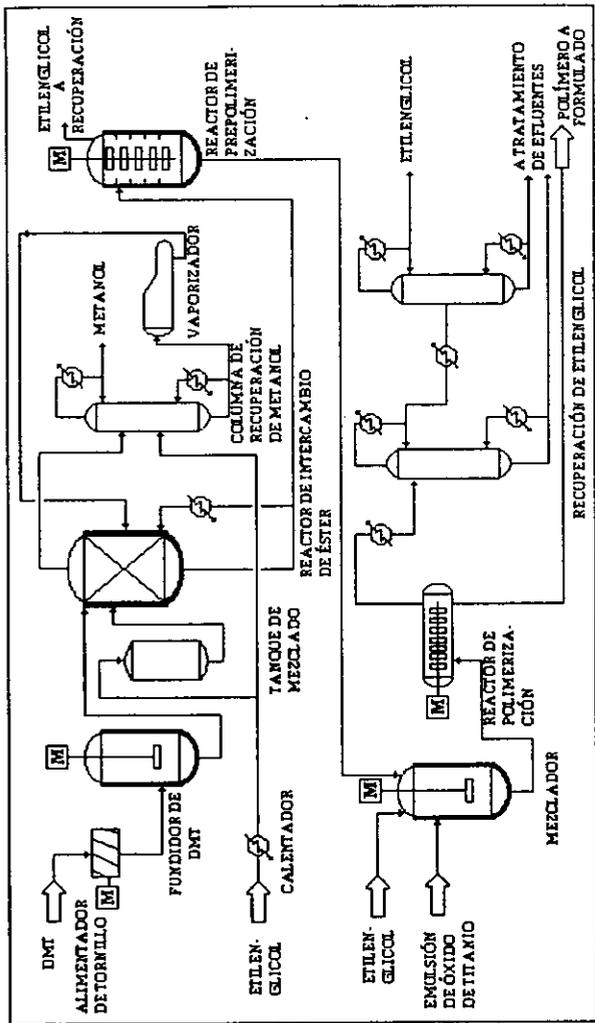


FIGURA 3.3: PRODUCCIÓN DE PET A PARTIR DE DIMETIL TEREFALATO Y ETILENGLICOL

*CAPÍTULO 4*  
*ETAPAS DE FORMACIÓN*  
*DEL PET*

## 4.1 INTRODUCCIÓN

El polietilén tereftalato (PET) es uno de los materiales básicos y de mayor producción dentro de la fibras sintéticas, películas, filamentos y objetos de plástico. Esencialmente se conocen tres procesos de producción de éste termoplástico, donde el proceso a partir de ácido tereftálico y óxido de etileno es de aplicación limitada a escala comercial, no redituando en forma comparable con los dos procesos restantes; el proceso a partir de ácido tereftálico y etilenglicol genera, como consecuencia de sus reacciones, productos que desequilibran su cinética de reacción y que como consecuencia generan un producto (PET) con propiedades inferiores al que se produce a partir de dimetiltereftalato y etilenglicol (Reimschuessel). Así, se tiene que mantener una atención especial en el control de la formación de productos secundarios; por ejemplo, la cantidad de dietilenglicol formado en el proceso es un criterio importante para la calidad de la fibra. Además, al usar el TPA, este debe ser de una alta y necesaria pureza, al igual que no todo el TPA es capaz de ser procesado al bajar las proporciones glicol-ácido. Se forma una ingeniería especial de la partícula (ya que el TPA se agrega sólido) y es requerido el tamaño de distribución (Reimschuessel).

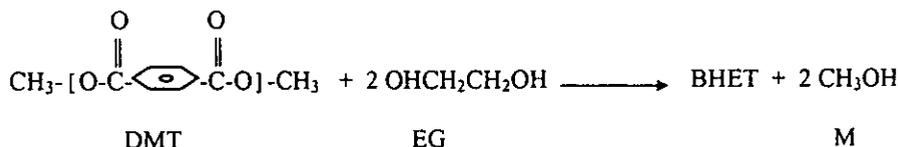
Por lo tanto, normalmente es usado el proceso de producción de PET usando dimetil tereftalato y etilenglicol como materias primas, ya que basándose en las diferencias arriba mencionadas, éste genera mayores ventajas de proceso que usando ácido tereftálico y etilenglicol u óxido de etileno y ácido tereftálico.

La producción de PET a partir de DMT y EG, se da vía dos etapas: la primera es la etapa de transesterificación (etapa sobre la cuál se desarrollará el modelo) y la segunda es la etapa de policondensación. Cabe mencionar que se muestra la etapa de esterificación directa (TPA + EG), sólo para conocer las reacciones y comprender que los procesos de producción son para generar el prepolímero (BHET), el cual pasa posteriormente a una etapa global de polimerización.

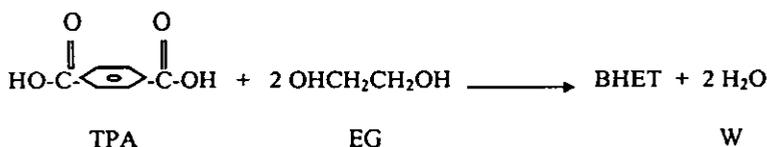
En la primera etapa, el prepolímero (monómero de la etapa de policondensación) contiene en su mayoría bis-2-hidroxietyl tereftalato (BHET), el cual es generado por dos procedimientos:



- El dimetil tereftalato (DMT) reacciona con el etilenglicol (EG) en presencia de un catalizador de acetato de zinc (también pueden ser utilizados acetatos de manganeso, magnesio, cadmio, plomo y calcio); como producto secundario se genera el metanol, el cuál es removido continuamente. Este paso se conoce como etapa de transesterificación.



• El ácido tereftálico (TPA) es esterificado con etilenglicol (EG), dando como producto secundario agua, la cual también se remueve constantemente. En este método, los grupos terminales del ácido catalizan la reacción. Este paso se conoce como la etapa de esterificación directa; la cuál, aunque no entra en el proceso del PET, es de suma importancia el conocerla.



En la segunda etapa, la de policondensación, el prepolimero (BHET) es policondensado a temperaturas altas (260-290°C) y usando un alto vacío (0.5-1torr), el etilenglicol que se genera se elimina constantemente. Generalmente, los compuestos de antimonio (como el trióxido de antimonio) son usados para catalizar la reacción de policondensación.

#### 4.2 ETAPA DE TRANSESTERIFICACIÓN (PRIMERA ETAPA)

El diagrama de flujo del proceso de transesterificación se muestra en la figura 4.1. El DMT sólido es primero fundido en el tanque H y es mezclado con etilenglicol en el mezclador M, antes de cargarlo al reactor E (llamado reactor de intercambio de éster). Durante la reacción, el metanol que se produce se evapora con algo de etilenglicol. Al final es separado en la columna de destilación D y reciclado al reactor.

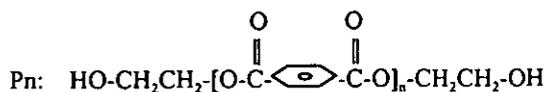
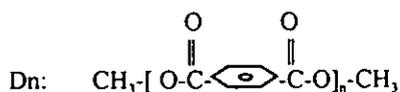
En esta etapa la relación molar de DMT y etilenglicol en la alimentación es alrededor de 1:2 y la reacción ocurre sólo en un rango de temperatura de 140-200°C y a una atmósfera de presión. El uso de un catalizador es común y así, la reacción puede ser completada en un razonable tiempo de residencia del reactor. La reacción de transesterificación ocurre por el ataque nucleofílico de los grupos hidroxilo del etilenglicol sobre el carbón de los grupos carbonilo del éster del DMT. La reacción intermedia es formada por la coordinación del átomo de carbón y las especies de metal del catalizador. Esta coordinación se da esperando a que baje la densidad del electrón en el carbón del grupo carbonilo del éster y así, facilitar el ataque de los grupos OH. Basados en el mecanismo de reacción, se han estudiado varios catalizadores en

la literatura y se ordenan en términos de la electronegatividad de las especies de metal y la estabilidad de la coordinación compleja. El acetato de zinc se fundamenta en que es mejor y más efectivo catalizador y generalmente usado en la industria.

En la reacción de DMT con etilenglicol, el grupo  $-OCH_3$  interactúa con el grupo OH y el metanol es formado como producto de la condensación. La reacción entre los grupos funcionales es para la formación del DMT medio-esterificado; de cualquier modo, en el progreso de la reacción, la masa de la reacción consiste en BHET que puede reaccionar, no sólo con el mismo (reacción de policondensación entre los grupos  $CH_2OH$ ), también puede esterificar al etilenglicol medio-esterificado. Así, el prepolímero es pasado a la siguiente etapa de policondensación; este prepolímero contiene principalmente bis-2-hidroxiethyltereftalato (BHET) y oligómeros lineales. El destilado contiene principalmente metanol y algo de etilenglicol (EG), dietilenglicol (DEG), agua y cetonas.

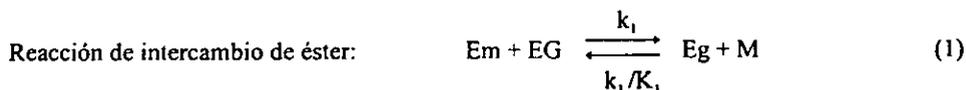
#### 4.2.1 Esquema de las reacciones

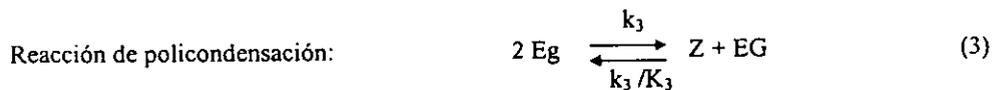
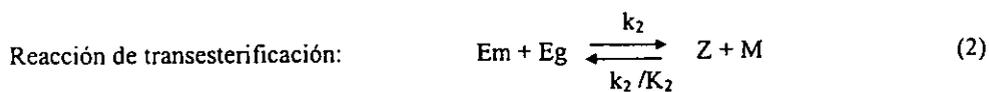
La reacción tiene progresos conforme avanza el tiempo y contiene oligómeros de los siguientes tipos:



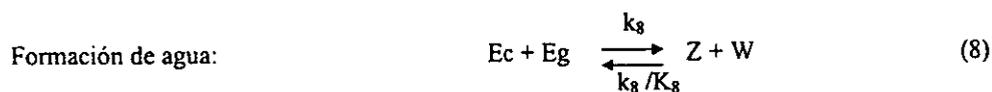
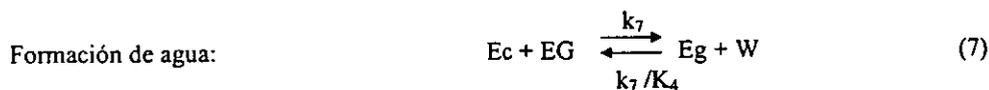
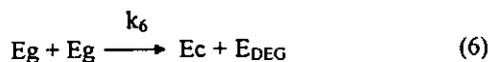
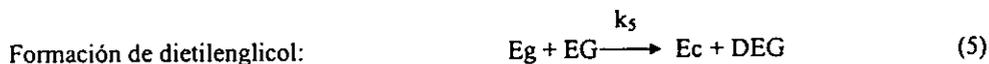
donde  $D_1$  es DMT y  $P_1$  es BHET. Este estado de referencia 1 puede incrementarse después de la etapa de transesterificación hasta un valor de 3.

Dentro de la etapa de transesterificación ocurren varias reacciones, donde las principales son:



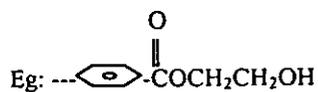


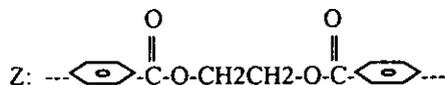
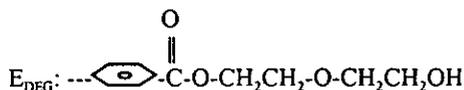
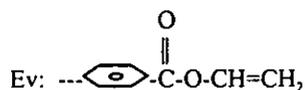
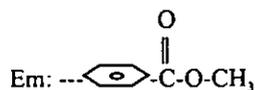
Las reacciones secundarias llevadas a cabo en esta etapa son:



donde los símbolos representan:

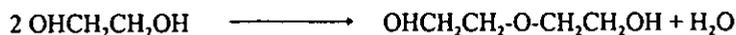
A:  $\text{CH}_3\text{CHO}$



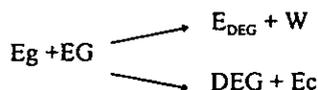


A la temperatura usual en el reactor de intercambio de éster hay diversas reacciones secundarias que ocurren a lo largo de la formación de BHET. Esto es un factor importante, porque en estas reacciones los productos de la condensación consisten en acetaldehído, agua y metanol. Así, para las reacciones secundarias, el acetaldehído (A) es formado cuando el Eg o el Z es degradado. En el curso de la formación, un grupo ácido (Ec) y un grupo vinil (Ev) son formados. El agua se genera cuando un grupo terminal de ácido (Ec) reacciona con etilenglicol (EG) o con grupos funcionales (Eg).

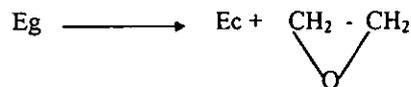
La formación de éter (DEG y E<sub>DEG</sub>) en la masa de la reacción es una importante reacción secundaria, porque siempre se encuentra una cantidad constante de esta, la que tiene una gran influencia en las propiedades del polímero final. Aquí, existe una considerable controversia sobre el mecanismo de formación del dietilenglicol; antes se consideraba que este se formaba por la reacción de deshidratación del etilenglicol:



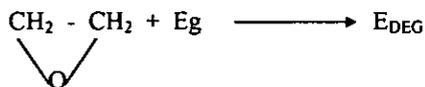
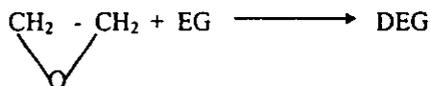
Se sabe ahora, que una pequeña cantidad de dietilenglicol se forma por esta reacción. Nuevas investigaciones afirman que éste se forma por la interacción del Eg y EG:



La degradación del Eg se ha postulado que ocurre por la formación del intermedio óxido de etileno:



El óxido de etileno interactúa con el EG y Eg para formar DEG y E<sub>DEG</sub>:



#### 4.3 ETAPA DE ESTERIFICACIÓN DIRECTA

En la esterificación directa del ácido tereftálico (TPA), primero es mezclado con etilenglicol y reacciona para dar BHET en un tren de reactores de tanque agitado, el cuál se muestra en la figura 4.2. Esto se hace, ya que del límite de solubilidad del TPA y una desfavorable conversión depende la constante de equilibrio. La solubilidad del TPA en etilenglicol y con BHET han sido estudiados y se pueden correlacionar en las siguientes ecuaciones empíricas:

$$\text{Solubilidad del TPA en etilenglicol: } \ln c = 1.19 - 1240/T$$

$$\text{Solubilidad del TPA en BHET: } \ln c = 1.90 - 1420/T$$

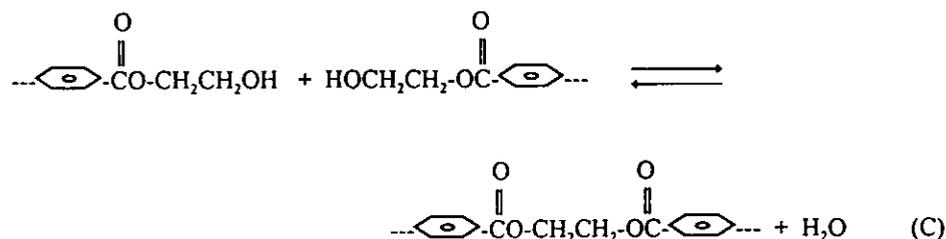
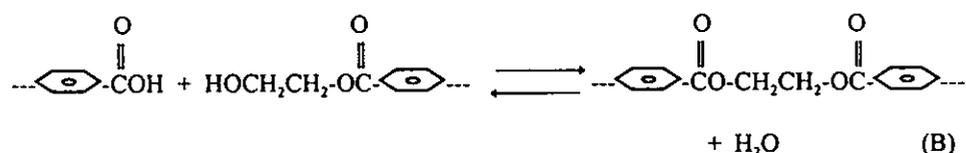
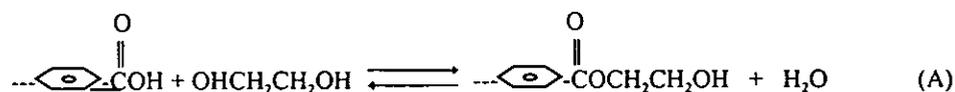
donde  $c$  es la concentración del TPA en moles/Kg en la solución y  $T$  está en °K. Se observa que para las ecuaciones dadas, la solubilidad del TPA en BHET es más grande que en etilenglicol.

Para este proceso es deseable que el reactor opere con exceso de etilenglicol para mantener la masa de la reacción homogénea. Así, el reactor produce BHET continuamente; donde este proceso consiste en una fase continua de etilenglicol con TPA disuelto, habiendo dispersado la fase de gránulos del TPA. Se tiene el producto mezclado en el reactor de suspensión, normalmente se usa un reactor de tanque agitado.

Un tren de reactores (HCSTR) genera una baja conversión comparada con la que se obtiene con reactores batch, pero funciona de mejor forma al utilizarse un sólo reactor HCSTR. Por esta razón, industrialmente se usan tres reactores en serie, como se muestra en el diagrama de flujo. Como en la producción de BHET por DMT, en este proceso los vapores salidos de los reactores se colectan y son separados en un fraccionador simple; esto da como resultado que las ecuaciones de balance de masa para varias especies de estos reactores tienen que ser resueltas simultáneamente. Esto genera una gran dificultad y es necesario que la naturaleza heterogénea del reactor se considere conveniente.

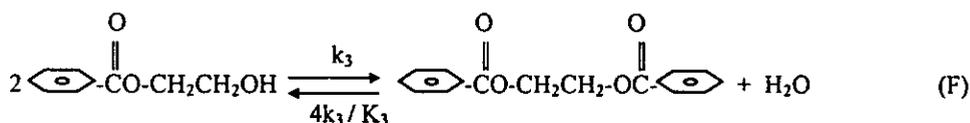
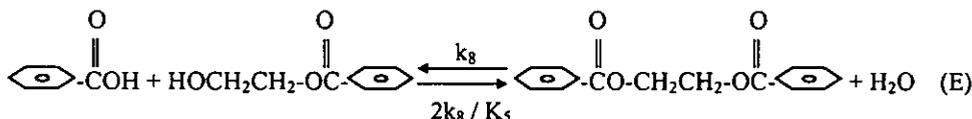
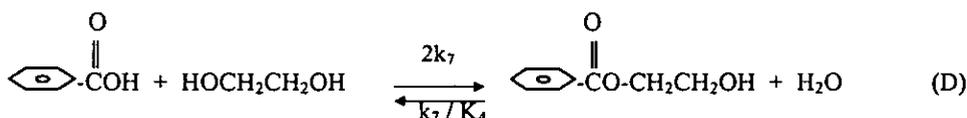
### 4.3.1 Esquema de las reacciones

En las reacciones, sólo los grupos terminales son considerados, quedando:



Las reacciones A, B y C son idénticas a las reacciones de la formación del agua y policondensación, respectivamente, en la etapa de transesterificación. Esto se da, ya que varias reacciones secundarias ocurridas en la formación del BHET en forma continua por la ruta de esterificación directa deben ser iguales a las ocurridas por la ruta del DMT. Lo que implica que el mecanismo que abarca la reacción en la esterificación directa es parecido al mostrado para la ruta de transesterificación, excepto que el intercambio de éster y las reacciones de transesterificación no ocurren. Las reacciones principales son los pasos de policondensación y formación de agua en la esterificación, al igual que las reacciones secundarias con la formación de acetaldehído, dietilenglicol y grupos vinilos.

Se sabe que en las reacciones A y C entre el ácido tereftálico y el etilenglicol, el producto resultante no sólo es el BHET, ya que varias veces se encuentran mezclas con oligómeros lineales. En la literatura, la esterificación directa con TPA se ha estudiado usando modelos compuestos de ácido benzoico, en este caso las diferentes reacciones son:



En estas reacciones, se observa que son catalizadas por los grupos carboxílicos terminales, junto con un poco de triacetato de antimonio  $\text{Sb}(\text{COOCH}_3)_3$  como catalizador. El efecto catalítico sobre los coeficientes de las constantes pueden representarse como:

$$k_7 = k_7^o + k_7^c [\text{Ec}] \quad k_8 = k_8^o + k_8^c [\text{Ec}]$$

$$k_3 = (k_3/K_3) = k_{3r}^o + k_{3r}^c [\text{Ec}] + k_{3r}^m [\text{Ec}] + k_{3r}^m [\text{Sb}] + k_{3r}^{cm} [\text{Ec}] [\text{Sb}]$$

La dependencia de la temperatura de  $k_7$ ,  $k_8$  y  $k_{3r}$ , se puede correlacionar asumiendo que  $k_7^o$ ,  $k_7^c$ ,  $k_8^o$ ,  $k_8^c$ ,  $k_{3r}^o$ ,  $k_{3r}^m$  y  $k_{3r}^{cm}$ , se pueden representar con la ecuación de arrhenius, de la forma:

$$k_i^o, k_i^c = (A_i^o, A_i^c) e^{-[(E_i^o, E_i^c)/RT]}$$

$$K_7 = K_8 / K_{3r}, \quad \text{donde } i = 7, 8 \text{ y } 3r$$

Donde  $K$  es la constante de equilibrio y  $k_i$  la constante correspondiente al orden  $i$ . Aquí, se asume que es despreciable la formación de grupos vinilo.

#### 4.4 ETAPA DE POLICONDENSACIÓN (SEGUNDA ETAPA)

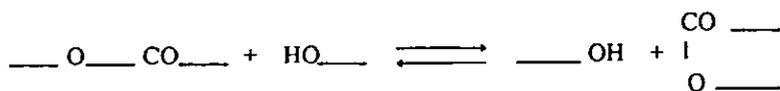
La etapa de policondensación en la formación de PET, consiste en la polimerización del BHET. En términos de los grupos funcionales, ocurre primeramente la reacción del Eg. Desde que varias reacciones secundarias semejantes a la formación de grupos terminales de vinil, grupos ácido, etc., ocurren como en la etapa de transesterificación, el mecanismo de reacción de esta última etapa puede ser el adecuado, en función que estas reacciones son más predecibles y menos complejas que las que genera la etapa de esterificación directa. De cualquier modo, como ahí son pocos grupos Em en la masa de la reacción; los pasos de intercambio de éster y transesterificación (de la etapa de transesterificación), no tienen lugar. Con esta simplificación del mecanismo cinético, es posible escribir las ecuaciones de balance de masa para los reactores semibatch o continuos al substituir  $Em=0$ , en las ecuaciones globales de balance de masa (capítulo 5). En la etapa de policondensación, donde es desfavorable el equilibrio, es necesario remover el etilenglicol en forma continua, así se alcanza una alta conversión de los grupos funcionales.

El análisis de la etapa de policondensación, en términos de los grupos funcionales solos, es inadecuado por las siguientes reacciones adicionales:

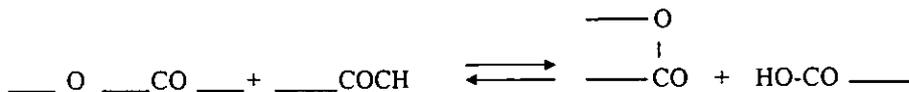
- a) reacción de redistribución
- b) reacción de ciclización.

Los poliésteres que son terminados con grupos hidroxil y carboxil son, en general, sometidos a tres reacciones de redistribución; que son:

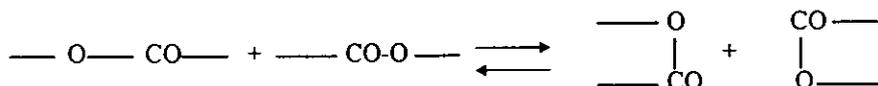
Alcohólisis intermolecular:



Acidólisis intermolecular:



Transesterificación:

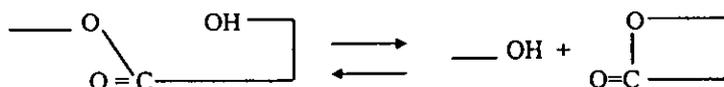


En los estudios de polimerización del BHET en tubos sellados, se ha seguido la concentración del monómero como una función del tiempo. Se asume que la masa de la reacción no tiene algún grupo terminal carboxilo [Ec] y es insignificante al ocurrir la reacción de transesterificación. Con sólo la alcoholisis intermolecular, puede ser derivado el valor de la constante de redistribución.

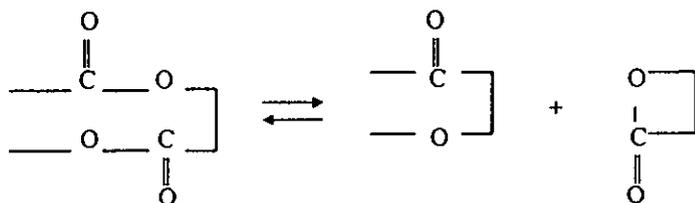
La temperatura usual del reactor es de alrededor de 282°C, esto implica que la reacción de redistribución no puede ser ignorada.

En adición a la reacción de redistribución, el polietilén tereftalato comercial contiene aproximadamente 2-5% de oligómeros cíclicos. Se han sugerido tres mecanismos de la formación de oligómeros cíclicos en la formación de PET:

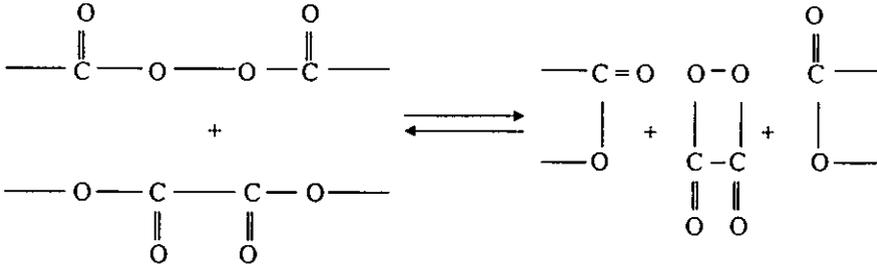
A) Ciclodepolimerización con la cadena terminal:



B) Ciclización de oligómeros de cadena corta:

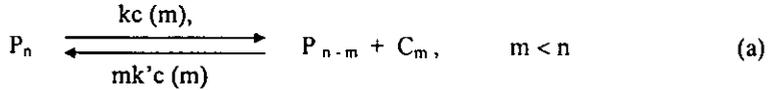


C) Reacción de cambio-eliminación dentro o entre grupos éster del polímero:



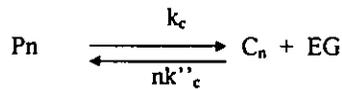
#### 4.4.1 Esquema de las reacciones

La ciclización de una cadena lineal es una reacción reversible y se representa como:



donde la reacción reversible puede ocurrir entre los grupos hidroxilo de  $P_{n-m}$  y alguna unión de  $C_m$  reaccionado. Así, hay  $m$  uniones en  $C_m$ , donde el coeficiente de la constante para la reacción reversible se ha escrito como  $mk'c(m)$ .

Los experimentos realizados sobre la ciclización no son directamente aplicables a la masa de la polimerización en las ecuaciones de policondensación, por las siguientes razones: en adición de la reacción en la ecuación (a), las terminales de la cadena de  $P_n$  puede formar  $C_n$  y en la reacción reversible, esta puede interactuar con etilenglicol (EG), presente en la masa de la reacción, de la siguiente manera:

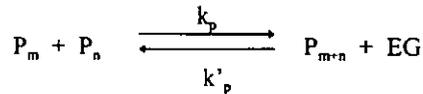


En las moléculas del polímero producidas a lo largo de la cadena, los radios de giro  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  se incrementan, al igual que la probabilidad de ciclización. Como de lo largo de la cadena dependen el coeficiente de ciclización y la constante de equilibrio, toda la etapa de policondensación en la polimerización no puede ser escrita en términos de los grupos funcionales. En principio, la distribución del peso molecular del polímero debe ser resuelto para que puedan ser calculados el número y el peso promedio de los pesos moleculares así como el índice de polidispersidad del polímero formado.

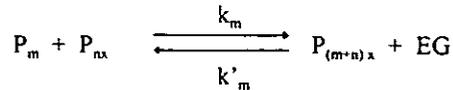
El mecanismo de la reacción de la etapa de policondensación de la formación de PET se muestra en términos de las especies moleculares. Como resultado hay cinco reacciones que ocurren: policondensación, reacción con compuestos monofuncionales, redistribución, ciclización y degradación. Ya que en estas, la masa de la reacción consiste en cadenas de polímeros ( $P_n$ ), oligómeros monofuncionales ( $P_{nx}$ ), oligómeros cíclicos ( $C_n$ ) y polímeros degradados ( $Z_n$ ).

El mecanismo de reacción de la etapa de policondensación en la formación de PET se describe a continuación:

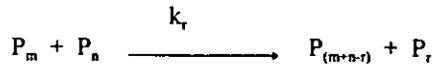
1. Policondensación:



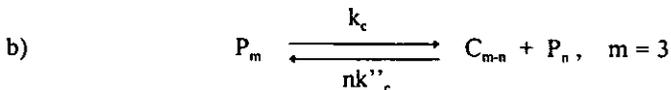
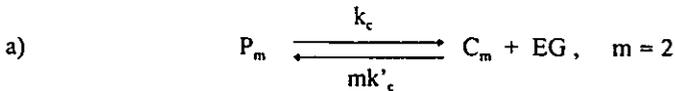
2. Reacción de redistribución:



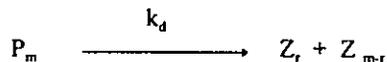
3. Redistribución:



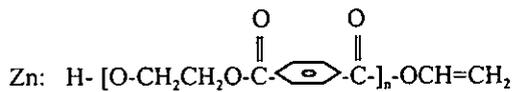
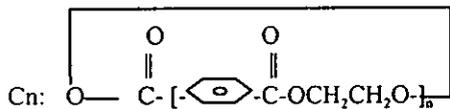
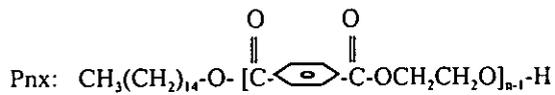
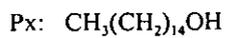
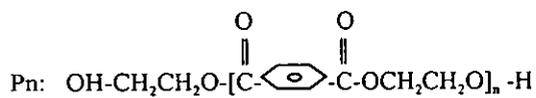
4. Ciclización



5. Degradación:



donde:



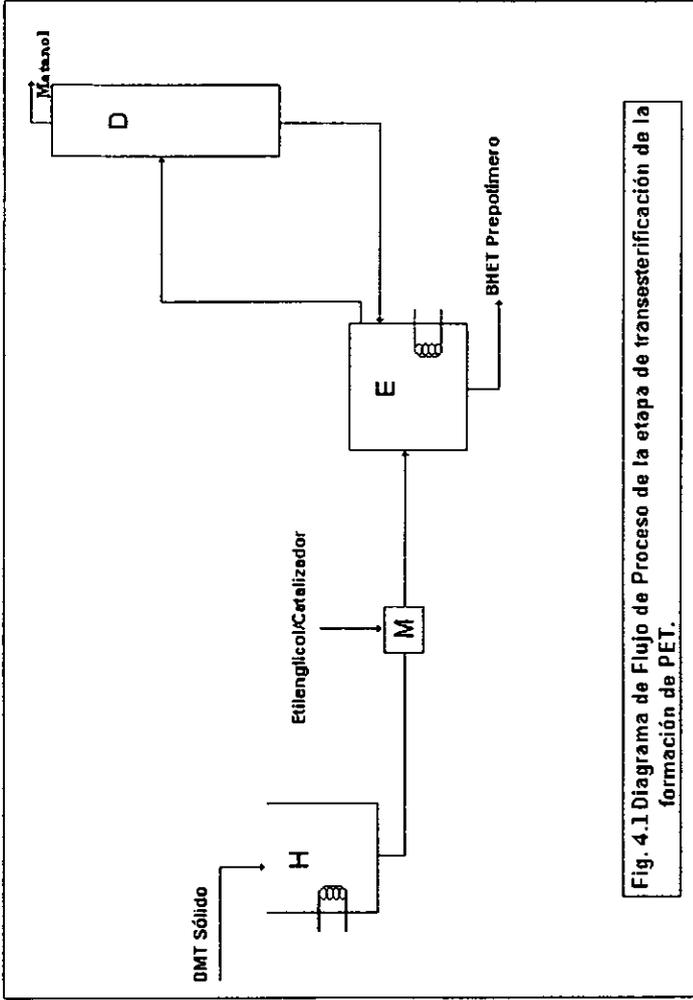


Fig. 4.1 Diagrama de Flujo de Proceso de la etapa de transesterificación de la formación de PET.



## *CAPÍTULO 5*

# *MODELO CINÉTICO PARA EL COMPORTAMIENTO DE UN REACTOR SEMIBATCH DE INTERCAMBIO DE ÉSTER*

## 5.1 INTRODUCCIÓN

Con base a la posición de primacía que ocupa el PET en el campo de las fibras sintéticas, es esencial comprender el comportamiento de los reactores usados para su manufactura. Desde una serie de reacciones complejas, son acompañados por limitaciones de transporte en algunas etapas; así, es importante el conocer y comprender la cinética de las reacciones y los fenómenos de transporte del modelo del reactor.

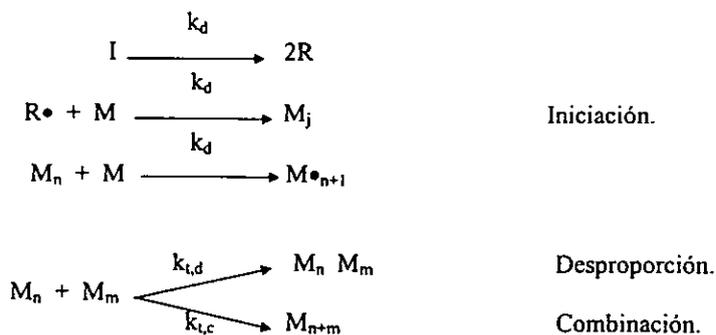
Conociendo la cinética de las reacciones del proceso, se puede establecer el uso de un reactor semibatch, para el cual se realiza el modelado. Para este proceso se usa un reactor semibatch con base en las siguientes características:

El comportamiento cinético de la polimerización es un determinante primario para saber que configuración del reactor será usada. Es conveniente la clasificación de las reacciones en tres tipos cinéticos:

- Ligadura del monómero con terminación.
- Ligadura del monómero sin terminación.
- Ligadura del polímero.

donde la cinética de las reacciones de polimerización se da de la siguiente manera (mostradas en el capítulo 2):

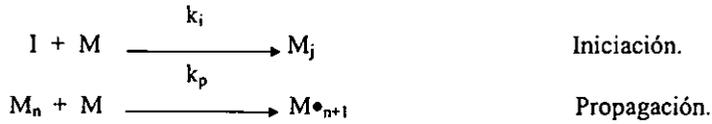
Ligadura del monómero con terminación (polimerización por radical).



Ligadura del polímero (policondensación).



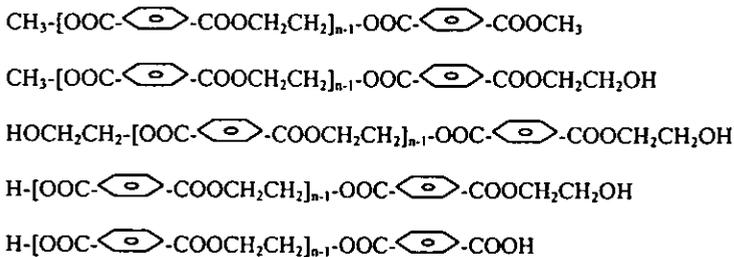
Ligadura del monómero sin terminación (policondensación aniónica).



Considerando que la cinética del PET se da vía policondensación (capítulo 2), se sabe que para esta cinética se usan industrialmente reactores batch o semibatch, ya que estos son los más apropiados en términos del proceso (manteniendo las condiciones de operación adecuadas para las reacciones, como la presión y temperatura) (Gerrens). En este sistema de reacción, se trabaja a una atmósfera de presión y un rango de temperatura de 140-180 °C, donde la relación molar DMT: EG es 1:2. Cuando el proceso de producción usa DMT y EG como materia prima y subsecuentemente se da una etapa de transesterificación, es común el uso de un reactor semibatch, ya que este genera mejores propiedades en el prepolímero (BHET), reduciendo las reacciones secundarias y, en consecuencia, generando un mejor polímero final. Los reactores semibatch generan una conversión particular de DMT entre 90-95% (Gerrens). Debido a la temperatura que alcanza el reactor, los productos secundarios generados (metanol y etilenglicol) son fácilmente eliminados al evaporarse y ser mandados a la columna de rectificación. Así, para la etapa de transesterificación, los reactores generalmente usados son reactores semibatch, ya que dan una mayor conversión y reducen las reacciones secundarias.

## 5.2 MODELO MATEMÁTICO PARA EL REACTOR SEMIBATCH

Dentro de las reacciones se encuentran una mezcla de compuestos, donde destacan el etilenglicol, dietilenglicol, agua y moléculas complejas como:



donde  $n \geq 1$ .

Tomando las reacciones (1)-(10) de la etapa de transesterificación y asumiendo que la reactividad de los grupos funcionales no dependen del polímero, las ecuaciones generales de balance de masa para el reactor semibatch se pueden escribir de la siguiente manera:

$$\frac{d E_m}{V dt} = -R_1 - R_2 \equiv f_1$$

$$\frac{d E_g}{V dt} = R_1 - R_2 - 2R_3 - R_4 - R_5 - R_6 + R_7 - R_8 - R_{10} \equiv f_2$$

$$\frac{d Z}{V dt} = R_2 + R_3 + R_8 - R_9 + R_{10} \equiv f_3$$

$$\frac{d E_c}{V dt} = R_4 + R_5 + R_6 - R_7 - R_8 + R_9 \equiv f_4$$

$$\frac{d E_v}{V dt} = R_9 - R_{10} \equiv f_5$$

$$\frac{d DEG}{V dt} = R_5 \equiv f'_6$$

$$\frac{d E_{DEG}}{V dt} = R_6 \equiv f''_6$$

$$\frac{d EG}{V dt} = -R_1 + R_3 - R_7 - Q'_{EG}(t)/V$$

$$\frac{d A_{\text{---}}}{V dt} = R_4 + R_{10} - Q'_{A}(t)/V$$

$$\frac{d W}{V dt} = R_7 + R_8 - Q'_{w}(t)/V$$

$$\frac{d M}{V dt} = R_1 + R_2 - Q'_{M}(t)/V$$

$$f_6 = f'_6 + f''_6$$

Asumiendo que el orden y molecularidad de las reacciones son iguales, con excepción de la reacción (4), las velocidades de las reacciones pueden ser escritas como:

$$R_1 = k_1 [2EmEG - (EgM / K_1)] / V^2$$

$$R_2 = k_2 [EmEG - (2ZM / K_2)] / V^2$$

$$R_3 = k_3 [ Eg^2 - (4ZEG / K_3)] / V^2$$

$$R_4 = k_4 Eg / V$$

$$R_5 = 2k_5 EgEG / V^2$$

$$R_6 = k_6 Eg^2 / V^2$$

$$R_7 = k_7 [ 2EcEG - (EgW / K_4)] / V^2$$

$$R_8 = k_8 [ EcEG - (2ZW / K_5)] / V^2$$

$$R_9 = k_9 Z / V$$

$$R_{10} = k_3 EvEg / V^2$$

Donde  $K_n$  es la constante de equilibrio de la reacción  $n$  y es adimensional;  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_5$ ,  $k_6$ ,  $k_7$  y  $k_8$  son las constantes de velocidad de reacción de segundo orden en L/mol min;  $k_4$  es la constante de velocidad de reacción de primer orden, en  $\text{min}^{-1}$ .  $R_1$  a  $R_8$  representan la velocidad de reacción en mol/min L.

Cabe mencionar que el catalizador (acetato de zinc) actúa para acelerar la velocidad de reacción; sin embargo, cuando se pretende mostrar un modelo, se establece en literatura que se realice sin catalizador. De este modo, la acción del catalizador queda inmersa dentro de las constantes de velocidad de reacción y para poder realizar un estudio del catalizador y su afectación al presente modelo se requiere de un estudio experimental, el cual sale del alcance del presente trabajo.

En la figura 5.1, se muestra el modelo del proceso de transesterificación, donde el reactor de intercambio de éster es operado a una presión constante (usualmente una atmósfera) y una temperatura de 140-200°C. A estas condiciones, la presión de vapor del metanol y etilenglicol es mayor que la presión total aplicada; por lo cual, en el modelo se considera que estos compuestos afectan el equilibrio, haciendo que éste se desplace hacia la degeneración de productos, ya que el etilenglicol también funge como reactivo. Así, para simplificación del modelo, sólo se toman en cuenta las reacciones básicas de intercambio de éster (1), de transesterificación (2), policondensación (3), formación de acetaldehído (4), formación de dietilenglicol (5) y (6) y formación de agua (7) y (8), no tomando en cuenta reacciones secundarias como la formación de los grupos vinilos al considerarse de poca influencia.

Por lo tanto, asumiendo las restricciones de orden y molecularidad impuestas a las reacciones con anterioridad (esto para desprejir la complejidad de los compuestos secundarios), las ecuaciones representativas se pueden escribir como:

$$\frac{dEm}{V dt} = -R_1 - R_2 \quad (a)$$

$$\frac{dEg}{V dt} = R_1 - R_2 - 2R_3 - R_4 - R_5 - R_6 + R_7 - R_8 \quad (b)$$

En la ecuación anterior, se considera una vez la desaparición del Eg en la reacción (6), ya que éste compuesto toma parte en otras reacciones y el llevar a cabo esta simplificación no es de influencia para el modelado.

$$\frac{dM}{V dt} = R_1 + R_2 - Q'_M(t)/V \quad (c)$$

$$\frac{dEG}{V dt} = -R_1 + R_3 - R_7 - Q'_{EG}(t)/V \quad (d)$$

Para esta ecuación, no se considera el coeficiente de desaparición del EG en la reacción (5), dado que su influencia es mínima.

$$\frac{dZ}{V dt} = R_2 + R_3 + R_8 \quad (e)$$

Esta ecuación no considera las reacciones de generación de Z, (9) y (10), considerando que estas reacciones son de poca proporción en la producción de este compuesto en comparación con las reacciones (2), (3) y (8).

$$\frac{dEc}{V dt} = R_4 + R_5 + R_6 - R_7 - R_8 \quad (f)$$

$$\frac{dA}{V dt} = R_4 \quad (g)$$

$$\frac{dW}{V dt} = R_7 + R_8 - Q'_w(t)/V \quad (h)$$

$$\frac{dDEG}{V dt} = R_5 + R_6 \quad (i)$$

donde DEG representa el número total de moles de DEG libre e incorporado en la cadena del polímero; Em, Eg, M, EG, Z, Ec, A y W representan el número de moles de las respectivas especies presentes en la reacción.  $Q'_M(t)$ ,  $Q'_{EG}(t)$  y  $Q'_w(t)$  representan los flujos de metanol, etilenglicol y agua, respectivamente, que en algún instante de tiempo  $t_x$  salen del sistema de reacción.

Las velocidades de reacción para las reacciones (1)-(8), pueden ser escritos de la siguiente manera:

$$R_1 = k_1 [ 2EmEG - (EgM / K_1)] / V^2 \quad (j)$$

$$R_2 = k_2 [ EgEm - (2MZ / K_2)] / V^2 \quad (k)$$

$$R_3 = k_3 [ Eg^2 - (4ZEG / K_3)] / V^2 \quad (l)$$

$$R_4 = k_4 Eg / V \quad (m)$$

$$R_5 = 2k_5 EGEg / V^2 \quad (n)$$

$$R_6 = k_6 Eg^2 / V^2 \quad (o)$$

$$R_7 = k_7 [ 2EcEG-(EgW / K_4)] / V^2 \quad (p)$$

$$R_8 = k_8 [ EcEg - (2ZW / K_5)] / V^2 \quad (q)$$

donde  $k_1, k_2, k_3, k_5, k_6, k_7$  y  $k_8$  tienen unidades de  $L/mol \text{ min}$  y  $k_4$  unidades de  $\text{min}^{-1}$ ,  $k_1$ - $k_8$  están en función de la concentración del catalizador;  $K_1$ - $K_5$  son las constantes de equilibrio de las reacciones (1), (2), (3), (7) y (8), respectivamente y son adimensionales.

Al ser removidos constantemente el metanol y el etilenglicol, se considera que no afectan al modelo, desplazando el equilibrio hacia la generación de productos.

Al inicio de la reacción, la concentración de agua, y acetaldehído es pequeña; los componentes volátiles se forman en cuanto avanza la reacción.

El modelo, una vez resuelto, generará los valores de las concentraciones de los grupos funcionales; por lo tanto, el modelo como tal queda representado por las ecuaciones en la tabla 5.1. Cabe mencionar que las constantes de velocidad y de equilibrio representan los parámetros cinéticos que deberán conocerse para la solución del modelo.

En el modelo,  $R_n$  son las velocidades de reacción;  $k_1$ - $k_3$  y  $k_5$ - $k_8$  representan las constantes de velocidad de segundo orden con unidades de  $L/mol \text{ min}$ ,  $k_4$  es la constante de velocidad de primer orden con unidades de  $\text{min}^{-1}$ .  $K_1$ - $K_5$  son las constantes de equilibrio adimensionales. El volumen de reacción lo representa  $V$ .

**Tabla 5.1.** Modelo cinético para el reactor semibatch.

$\frac{d E_m}{V dt} = -R_1 - R_2$	$\frac{d E_c}{V dt} = R_4 + R_5 + R_6 - R_7 - R_8$
$\frac{d E_g}{V dt} = R_1 - R_2 - 2R_3 - R_4 - R_5 - R_6 + R_7 - R_8$	$\frac{d A}{V dt} = R_4$
$\frac{d M}{V dt} = R_1 + R_2 - Q'_M(t)/V$	$\frac{d W}{V dt} = R_7 + R_8 - Q'_w(t)/V$
$\frac{d E_G}{V dt} = -R_1 + R_3 - R_7 - Q'_{EG}(t)/V$	$\frac{d DEG}{V dt} = R_5 + R_6$
$\frac{d Z}{V dt} = R_2 + R_3 + R_8$	

En el modelo anterior, las velocidades de reacción  $R_n$  tienen unidades de mol/min L y se representan por las ecuaciones de la tabla 5.2.

**Tabla 5.2.** Velocidades de reacción para el modelo.

$R_1 = k_1 [ 2E_m E_G - (E_g M / K_1)] / V^2$	$R_5 = 2k_5 E_G E_G / V^2$
$R_2 = k_2 [ E_g E_m - (2MZ / K_2)] / V^2$	$R_6 = k_6 E_g^2 / V^2$
$R_3 = k_3 [ E_g^2 - (4ZEG / K_3)] / V^2$	$R_7 = k_7 [ 2E_c E_G - (E_g W / K_4)] / V^2$
$R_4 = k_4 E_g / V$	$R_8 = k_8 [ E_c E_g - (2ZW / K_5)] / V^2$

DEG, Em, Eg, EG, Ec, M, A, W y Z representan el número de moles de las respectivas especies.  $Q'_M(t)$ ,  $Q'_{EG}(t)$  y  $Q'_w(t)$  son los flujos de metanol, etilenglicol y agua, respectivamente, en un tiempo t.

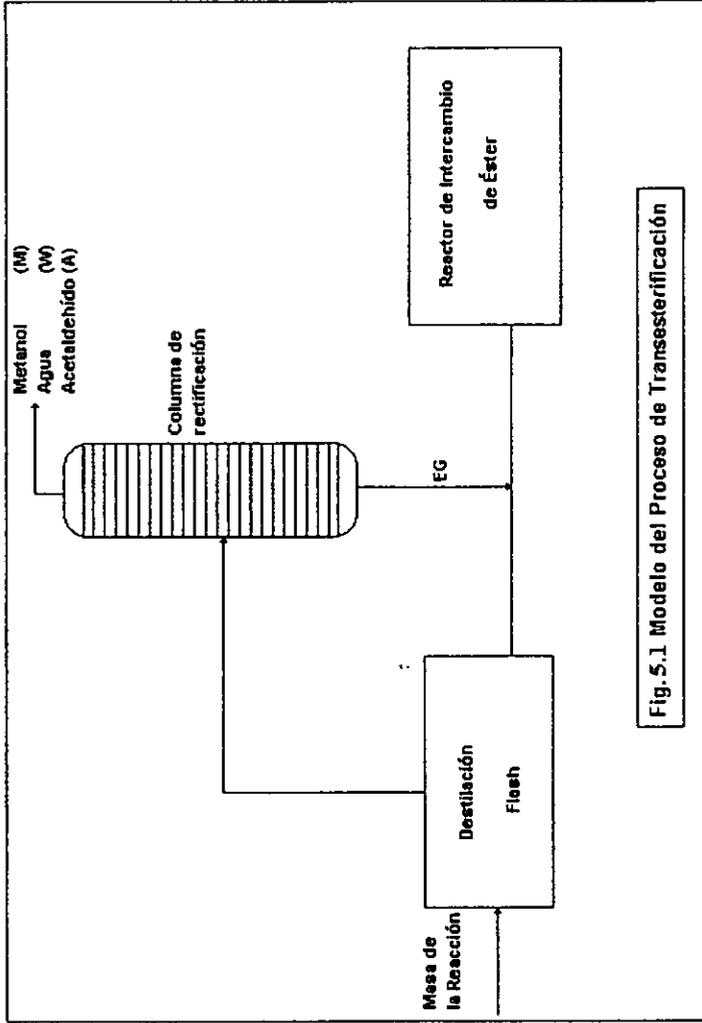


Fig. 5.1 Modelo del Proceso de Transesterificación

## CONCLUSIONES

Con base en el desarrollo, clasificación, propiedades y usos de los plásticos, en especial de los termoplásticos y termofijos y particularmente el PET, desarrollados en los dos primeros capítulos, se observó que el Polietilén tereftalato presenta una mayor y mejor gama de aplicaciones que otros plásticos con los cuales compite en el mercado; llegando a sustituir en muchas aplicaciones a gran número de materiales, entre ellos se encuentran los metales, vidrio y otros plásticos de diferentes familias.

Analizando los procesos de producción del PET en el capítulo 3, se concluye que el mejor proceso para la fabricación de este termoplástico es el que mantiene como materias primas al etilenglicol (EG) y dimetil tereftalato (DMT), ya que aspectos técnicos del proceso como la facilidad en el manejo del dimetil tereftalato, en comparación con el ácido tereftálico y la disminución en la generación de reacciones secundarias, fueron un punto a favor del uso de DMT y EG. Además, el metanol recuperado del proceso seleccionado puede reusarse, ya que es eficiente hasta en un 92% (Gupta).

El proceso seleccionado, al igual que los procesos mostrados en el capítulo 3, generan como producto el prepolímero bis-(2-hidroxietil)-tereftalato (BHET); éste monómero pasa a la siguiente etapa de policondensación para generar el polímero final, PET.

Basándose en las etapas de formación, mostradas en el capítulo 4, se analizaron las reacciones llevadas a cabo en cada etapa, las cuales fueron necesarias para el posterior modelado de las ecuaciones.

El PET es manufacturado en dos etapas, la primera etapa consiste en la síntesis del monómero bis-(2-hidroxietil)-tereftalato (BHET), el cual puede ser preparado mediante la transesterificación con dimetil tereftalato y etilenglicol o mediante la esterificación directa del ácido tereftálico con etilenglicol. La segunda etapa, de policondensación, consiste en la incorporación en cadena de más moléculas del monómero para formar el polímero, donde primero se forma un dímero, luego un trímero, tetrámero, etc., hasta alcanzar un polímero de alto peso molecular de aproximadamente 20,000 g/gmol. (Gupta).

Para el modelado se ocupó la etapa de transesterificación, la cual es directamente afectada por el proceso seleccionado y sobre la cual no se ha hecho énfasis en los aspectos cinéticos de las reacciones del proceso que restringen las ecuaciones.

El modelo cinético presentado en el capítulo 5 para la primera etapa de la formación del PET, sólo da las concentraciones de los grupos funcionales. Por lo que si se desea obtener una predicción del funcionamiento del reactor semibatch de intercambio de éster para su posterior dimensionamiento, son necesarios los parámetros cinéticos y constantes de equilibrio adecuadas y cuyos valores presenten aproximaciones apropiadas para el proceso.

---

Estos valores normalmente se obtienen mediante trabajos experimentales o por la simulación del proceso; en algunos casos, cuando la tecnología es del dominio público pueden encontrarse algunos valores, pero para el caso en particular no se encontraron coeficientes teórico-experimentales para la etapa de transesterificación en la formación de polietilén tereftalato. Por lo cual, no se da una solución al modelo, ya que no se tendrían valores para comprobar la validez del mismo.

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
1.1	Clasificación de resinas y plásticos según su origen	6
1.2	Tipos de resinas y plásticos con sus nombres comerciales	7
1.3	Abreviaturas internacionales de nombres de plásticos	8
1.4	Comparación de plásticos reforzados y no reforzados	10
1.5	Algunas propiedades físicas de plásticos termofijos	16
1.6	Propiedades generales de algunos plásticos termofijos	16
1.7	Usos principales de los materiales termofijos	17
1.8	Propiedades físicas de los termoplásticos más comunes	20
1.9	Propiedades generales de algunos termoplásticos	20
1.10	Usos principales de los termoplásticos más comunes	22
2.1	Primeros plásticos, país y año de introducción	26
2.2	Propiedades del PET	27
2.3	Elastómeros, plásticos y fibras más comunes	29
5.1	Modelo cinético para el reactor semibatch	65
5.2	Velocidades de reacción para el modelo	65

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

**ÍNDICE DE FIGURAS**

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
3.1	Diagrama de flujo para el proceso de obtención de PET a partir de ácido tereftálico y etilenglicol	39
3.2	Diagrama de flujo para el proceso de obtención de PET a partir de ácido tereftálico y óxido de etileno	40
3.3	Diagrama de flujo para el proceso de obtención de PET a partir de dimetil tereftalato y etilenglicol	41
4.1	Diagrama de flujo de proceso para la etapa de transesterificación de la formación de PET	56
4.2	Diagrama de flujo de proceso para la etapa de esterificación directa del TPA para la formación de BHET	57
5.1	Modelo del proceso de transesterificación	66

---

**BIBLIOGRAFÍA**

Alegría, P., Castillo, P., López, S. Perfil Técnico Económico del Polietilén Tereftalato, Tesis Profesional, UNAM. (1992).

Alger, S. Polymer Science Dictionary, Elsevier Science Publishers, U.S.A. (1989).

Aneja, P. and V. Aneja . Process options, feedstock selection, and polyesters, *Chemtech*, April, (1979).

Ash, M., I. Ash. What Every Chemical Technologist Nants to Know About, Polymers and Plastics, Vol. 6, Edward Arnold. Great Britain. (1990).

Ault, W. and D. Mellichamp. Complex linear polycondensation. I. Semi-batch reactor, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 27. (1972).

Austin, T. Manual de Procesos Químicos en la Industria. 5ta. McGraw-Hill, México, D.F. (1988).

Brandrup, J. and E. Immergot. Polymer Handbook, 3ra. Wiley, New York. (1989).

Comisión Petroquímica Mexicana (C.P.M.). Desarrollo histórico y análisis de la situación actual de la industria petroquímica en México, México. (1985).

Cowie, J. Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, 2a. Chapman and Hall, U.S.A. (1991).

De Garmo, E., P., Black, R. Kohser. Materiales y Procesos de Fabricación, 2a. Reverté, Barcelona. (1988).

Dyle, R. Materiales y Procesos de Manufactura para Ingenieros, 3ra. Prentice-Hall Hispanoamericana, México. (1988).

Dyson, R. Engineering Polymers, Blackie & Son Ltd, Great Britain. (1990).

Flory, J. Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, New York. (1978).

Fried. Polymer technology, part 1, *Plast. Eng.* 38 (16): 54. (1982).

Gerrens, H. How to select polymerization reactors-part I, *Chemtech*, Vol. 12, No. 7, (1982).

Gerrens, H. How to select polymerization reactors-part II, *Chemtech*, Vol. 12, No. 6, (1982).

- Gupta, K. and A. Kumar. Reaction Engineering of Step Growth Polymerization, Plenum Press, New York. (1987).
- Hall, Ch. Polymer Materials, 2a edición, John Wiley & Sons, New York. (1989).
- Hawley. Diccionario de Química y de Productos Químicos, Omega, Barcelona. (1993).
- Krants and Mileuski. Handbook of fillers and Reinforcements.
- Kroschwitz. I. Polymers, John Wiley & Sons, USA. (1991).
- Kumar, A., S. Sharma, And K. Gupta. Optimization of the polycondensation step of PET reactors, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 29, (1984).
- Malcom, P. Steveans. Polymer Chemistry, 2a. edición, Oxford, New York. (1990).
- Moncrieff, R. Man-Made Fibres, U.K., Newnes-Bolterworths. (1975).
- Moore, D., R. Donald. Materiales y Procesos de Fabricación, 3ra. edición, Limusa, México. (1987).
- Penlidis, A. Polymer reactors engineering: from reaction kinetics to polymer reactor control, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 72, June, (1994).
- Perry, H. Chemical Engineers Handbook, 5ta. edición, McGraw-Hill, New York. (1973).
- Reimschuessel, K. Poly(ethylene terephthalate) formation. Mechanistic and kinetic. Aspects of the direct esterification process, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.*, Vol. 19, (1980).
- Rudin, A. The Elements of Polymer Science and Engineering, Academic Press, London. (1982).
- Smith, J. Ingeniería de la Cinética Química, Compañía Editorial Continental, México, D.F. (1986).
- Tomita, K. and H. Ida. Studies on the formation of PET.: 1, Propagation and degradation reactions in the polycondensation of Bis-(2-hidroxietil)-terephthalate, *Polymer*, Vol. 14, (1973).
- Yokoyama, H., T. Sano, T. Chijiwa, and R. Kajiya. Studies on the reactions polycondensation, *J. Jpn. Petrol. Inst.* Vol. 21, 58, 77, (1978).