



**Cálculo de las proporciones estequiométricas, balances de masa, rendimientos reales y teóricos del polímero comercial polipropileno (PP).**

Tapia Molina, Juan Carlos

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Trabajo de Unidad de Integración Curricular, previo a la obtención del título de Petroquímico

Ing. Santana Romo, Fabián Mauricio PhD.

14 agosto del 2022

Latacunga



Tesis\_Final\_Tapia\_Juan\_PP.docx

Scanned on: 13:58 August 11, 2022 UTC



Overall Similarity Score



Results Found



Total Words in Text

Identical Words	1100
Words with Minor Changes	0
Paraphrased Words	0
Omitted Words	2638



Firmado electrónicamente por:

**FABIAN  
MAURICIO  
SANTANA ROMO**

**Ing. Santana Romo, Fabián Mauricio PhD.**

C.C.: 1802925139



Website | Education | Businesses



**Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica**  
**Carrera de Petroquímica**

**Certificación**

Certifico que el trabajo de Unidad de Integración Curricular, **“Cálculo de las proporciones estequiométricas, balances de masa, rendimientos reales y teóricos del polímero comercial polipropileno (PP)”** fue realizado por el señor **Tapia Molina, Juan Carlos**, el mismo que cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, además fue revisado y analizada en su totalidad por la herramienta de prevención y/o verificación de similitud de contenidos; razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que se lo sustente públicamente.

**Latacunga, 14 de agosto de 2022.**



Firmado electrónicamente por:  
**FABIAN  
MAURICIO  
SANTANA ROMO**

---

**Ing. Santana Romo, Fabián Mauricio PhD.**

C.C.: 1802925139



**Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica**

**Carrera de Petroquímica**

**Responsabilidad de Autoría**

Yo, **Tapia Molina, Juan Carlos**, con cédula de ciudadanía N° 0503480154, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de Unidad de Integración Curricular: **“Cálculo de las proporciones estequiométricas, balances de masa, rendimientos reales y teóricos del polímero comercial polipropileno (PP)”** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos, y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

**Latacunga, 14 de agosto de 2022.**

---

**Tapia Molina, Juan Carlos**

C. C.: 0503480154



**Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica**

**Carrera de Petroquímica**

**Autorización de publicación**

Yo, **Tapia Molina, Juan Carlos**, con cédula de ciudadanía N° 0503480154, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de Unidad de Integración Curricular: **"Cálculo de las proporciones estequiométricas, balances de masa, rendimientos reales y teóricos del polímero comercial polipropileno (PP)"** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría son de mi responsabilidad.

**Latacunga, 14 de agosto de 2022.**

---

**Tapia Molina, Juan Carlos**

C. C.: 0503480154

## **Dedicatoria**

A Dios. A mis padres, y hermanos.

### **Agradecimiento**

A Dios por la vida. Al Ing. Santana Romo, Fabián Mauricio PhD. A la Ing. Jessenia Estefanía López Ortega MSc. A la Química Marisa Sánchez.

Personas especiales, las cuales no alcanzaría a nombrar en este espacio.

**ÍNDICE DE CONTENIDO**

Carátula .....	1
Reporte de verificación de contenido.....	2
Certificación .....	3
Responsabilidad de autoría .....	4
Autorización de publicación .....	5
Dedicatoria .....	6
Agradecimiento.....	7
Índice de contenido .....	8
Índice de tablas.....	15
Índice de figuras .....	17
Resumen.....	19
Abstract .....	20
Capítulo I Generalidades .....	21
Introducción.....	21
<i>Antecedentes</i> .....	21
Planteamiento del problema.....	23
Justificación e importancia .....	24
Objetivos.....	26
<i>Objetivo general</i> .....	26
<i>Objetivos específicos</i> .....	26
Hipótesis .....	26
Variables de investigación.....	27
<i>Variables independientes</i> .....	27



<i>Variables dependientes</i> .....	27
<b>Capítulo II Fundamentación teórica</b> .....	<b>28</b>
Química del polímero .....	28
<i>Conceptos básicos</i> .....	28
<i>Concepto e historia de macromolécula</i> .....	29
Clasificación de los polímeros .....	30
<i>Polietileno</i> .....	30
<i>Polipropileno</i> .....	31
<i>Poliestireno</i> .....	33
Estructura de los polímeros .....	33
<i>Estructura isotáctica</i> .....	35
<i>Estructura sindiotáctica</i> .....	36
<i>Estructura atáctica</i> .....	36
Reacciones de polimerización.....	37
<i>Polimerización en cadena</i> .....	37
<i>Iniciación</i> .....	38
<i>Propagación</i> .....	39
<i>Terminación</i> .....	40
Métodos prácticos de polimerización en cadena.....	41
<i>Homopolímeros</i> .....	41
<i>Copolimerización</i> .....	41

Propiedades térmicas y mecánicas .....	42
Procesos para obtención del PP .....	42
<i>Tecnología de proceso de lechada temprana</i> .....	42
<i>Tecnología de proceso de lodos a granel</i> .....	45
<i>Tecnología de proceso de fase gaseosa</i> .....	46
<i>Tecnología de proceso en fase gaseosa de Amoco</i> .....	46
Catalizadores .....	49
<i>Catalizadores Ziegler-Natta</i> .....	49
<i>Evolución de los catalizadores Ziegler-Natta (Z/N)</i> .....	50
<i>Catalizadores de metalloceno</i> .....	51
Distribución de la producción global de plásticos .....	53
<i>Empresas productoras de plástico a nivel mundial</i> .....	53
<i>Empresas productoras de plástico en Ecuador</i> .....	53
Capítulo III Metodología .....	55
Revisión del estado del arte de los reactivos, catalizadores, agentes coadyuvantes y aditivos a utilizarse en la síntesis del polímero en cuestión .....	55
<i>Elaboración de una lista de bibliografía referente al polímero PP</i> .....	56
<i>Comparación de la información con artículos científicos</i> .....	57
<i>Contraste de la información obtenida con lo reportado por las industrias         nacionales e internacionales</i> .....	58
<i>Reporte de los datos obtenidos para cada reacción de polimerización</i> .....	59
Elaboración de tablas de síntesis estequiométrica para cada tipo de polímero .....	59

<i>Elaboración de una tabla formato.....</i>	<b>60</b>
<i>Contraste de la información reportada en las fuentes bibliográficas .....</i>	<b>61</b>
<i>Elaboración de tablas con respecto a la estequiometria del proceso industrial seleccionado para cada reacción de polimerización .....</i>	<b>62</b>
<i>Reporte de los datos obtenidos para cada reacción de polimerización .....</i>	<b>63</b>
<b>Ejecución de balances de masa estructurando la estequiometria propia de cada reacción .....</b>	<b>64</b>
<i>Búsqueda de la reacción química de elaboración de la polimerización para el polímero PP.....</i>	<b>66</b>
<i>Elaboración de un diagrama de acuerdo con el proceso de polimerización del compuesto del PP.....</i>	<b>67</b>
<i>Reporte de las condiciones específicas del PP.....</i>	<b>68</b>
<i>Ejecución de los cálculos del balance global del proceso .....</i>	<b>69</b>
<i>Búsqueda de todas las variables faltantes para completar el proceso .....</i>	<b>71</b>
<i>Contraste de rendimientos del polímero con respecto a las variables reportadas y propuestas .....</i>	<b>72</b>
<i>Reporte de los datos obtenidos para cada reacción de polimerización .....</i>	<b>74</b>
<b>Contraste de los rendimientos teóricos con los reportados en la literatura.....</b>	<b>74</b>
<i>Búsqueda de rendimientos teóricos del polímero en condiciones industriales .....</i>	<b>75</b>
<i>Reporte de las condiciones de los rendimientos en cuanto a las nuevas técnicas o tecnologías utilizadas en la industria.....</i>	<b>76</b>

<i>Elaboración de una tabla de comparación entre los rendimientos de todo lo reportado.....</i>	<b>78</b>
<b>Ejecución un análisis de retro síntesis online con propósito de comparación .....</b>	<b>79</b>
<i>Reporte del producto final.....</i>	<b>81</b>
<i>Búsqueda de una plataforma con el fin de realizar una retro síntesis del producto final .....</i>	<b>82</b>
<i>Interpretar las reacciones químicas y los pasos de reacción mediante la ingeniería inversa .....</i>	<b>83</b>
<i>Reporte de los datos obtenidos para cada reacción de polimerización .....</i>	<b>84</b>
<b>Capítulo IV Resultados y discusión.....</b>	<b>85</b>
<b>Revisión del estado del arte de los reactivos, catalizadores, agentes coadyuvantes y aditivos a utilizarse en la síntesis del polímero PP.....</b>	<b>85</b>
<i>Elaboración de una lista de bibliografía referente al polímero PP .....</i>	<b>86</b>
<i>Contraste de la información con artículos científicos .....</i>	<b>93</b>
<i>Contraste de la información obtenida con lo reportado por las industrias nacionales e internacionales .....</i>	<b>100</b>
<i>Reporte de los datos obtenidos para cada reacción de polimerización .....</i>	<b>102</b>
<b>Elaboración de tablas de síntesis estequiométrica para cada tipo de polímero .....</b>	<b>104</b>
<i>Elaboración de la tabla formato.....</i>	<b>104</b>
<i>Contraste de la información reportada en las fuentes bibliográficas .....</i>	<b>106</b>
<i>Elaboración de tablas con respecto a la estequiometria de los artículos y procesos industriales para cada reacción de polimerización .....</i>	<b>107</b>

Ejecución de balances de masa estructurando la estequiometría propia de cada reacción .....	109
<i>Búsqueda de la reacción química de elaboración de la polimerización para el polímero PP.....</i>	<i>110</i>
<i>Elaboración de un diagrama de acuerdo con el proceso de polimerización del compuesto del PP.....</i>	<i>111</i>
<i>Reporte de las condiciones específicas del PP.....</i>	<i>113</i>
<i>Ejecución de los cálculos del balance de masa de los reactores principales del proceso.....</i>	<i>113</i>
<i>Búsqueda de todas las variables faltantes para completar el proceso .....</i>	<i>118</i>
<i>Contraste de rendimientos del polímero con respecto a las variables reportadas y propuestas .....</i>	<i>120</i>
<i>Reporte mediante tablas los datos obtenidos para cada reacción de polimerización de forma alterna .....</i>	<i>121</i>
Contraste de los rendimientos teóricos con los reportados en la literatura.....	123
<i>Búsqueda de rendimientos teóricos del polímero en condiciones industriales .....</i>	<i>123</i>
<i>Reporte de las condiciones de los rendimientos en cuanto a las nuevas técnicas o tecnologías utilizadas en la industria.....</i>	<i>124</i>
<i>Elaboración de una tabla de comparación entre los rendimientos de todo lo reportado.....</i>	<i>124</i>
Ejecución un análisis de retro síntesis online con propósito de comparación .....	125
<i>Reporte del producto final.....</i>	<i>126</i>

<i>Búsqueda de una plataforma con el fin de realizar una retro síntesis del producto final</i> .....	126
<i>Interpretación de las reacciones químicas y los pasos de reacción mediante la ingeniería inversa</i> .....	127
<i>Reporte de los datos obtenidos para cada reacción de polimerización</i> .....	128
<b>Capítulo V Conclusiones y recomendaciones</b> .....	130
<b>Conclusiones</b> .....	130
<b>Recomendaciones</b> .....	132
<b>Bibliografía</b> .....	133
<b>Anexos</b> .....	136

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1</b>	<i>Detalles de los procesos de preparación del polietileno.</i>	32
<b>Tabla 2</b>	<i>PIB de países productores de plástico año 2021.</i>	54
<b>Tabla 3</b>	<i>Revisión de fuentes de información referente al tipo de catalizador.</i>	86
<b>Tabla 4</b>	<i>Revisión de fuentes de información, patentes de catalizador metaloceno.</i>	87
<b>Tabla 5</b>	<i>Revisión de fuentes de información referente a los fijadores y activadores.</i>	88
<b>Tabla 6</b>	<i>Revisión de fuentes de información relevante en la producción del PP.</i>	89
<b>Tabla 7</b>	<i>Distribución de la producción en Latino América de plásticos.</i>	101
<b>Tabla 8</b>	<i>Reacción de homopolimerización.</i>	103
<b>Tabla 9</b>	<i>Reacción de copolimerización aleatoria.</i>	103
<b>Tabla 10</b>	<i>Reacción de copolimerización en bloque.</i>	104
<b>Tabla 11</b>	<i>Tabla formato con las características más importantes del proceso.</i>	105
<b>Tabla 12</b>	<i>Características de la reacción de homopolimerización del PP.</i>	106
<b>Tabla 13</b>	<i>Características de la reacción de copolimerización aleatoria del PP.</i>	106
<b>Tabla 14</b>	<i>Características de la reacción de copolimerización en bloque del PP.</i>	107
<b>Tabla 15</b>	<i>Síntesis estequiométrica para la reacción de homopolímero.</i>	108
<b>Tabla 16</b>	<i>Síntesis estequiométrica para la reacción de copolimerización aleatoria.</i>	108
<b>Tabla 17</b>	<i>Síntesis estequiométrica para la reacción de copolimerización en bloque.</i>	109
<b>Tabla 18</b>	<i>Diferencias entre los cambios de rendimientos.</i>	121
<b>Tabla 19</b>	<i>Reacción de homopolimerización prueba de contraste.</i>	122
<b>Tabla 20</b>	<i>Reacción de copolimerización aleatoria prueba de contraste.</i>	122
<b>Tabla 21</b>	<i>Reacción de copolimerización en bloque prueba de contraste.</i>	122
<b>Tabla 22</b>	<i>Contraste de rendimientos teóricos con los reportados en la literatura.</i>	123
<b>Tabla 23</b>	<i>Rendimientos en condiciones industriales.</i>	123
<b>Tabla 24</b>	<i>Rendimientos aplicando las nuevas tecnologías reportadas en patentes.</i>	124

<b>Tabla 25</b> <i>Contraste de todos los rendimientos reportados.</i> .....	125
--	-----



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	<i>Tipos de estructuras básicas de polímeros.....</i>	34
<b>Figura 2</b>	<i>Estructura estereoregular de la molécula del PP (cabeza). .....</i>	34
<b>Figura 3</b>	<i>Estructura estereoregular de la molécula del PP (cola). .....</i>	35
<b>Figura 4</b>	<i>Estructura isotáctica. ....</i>	35
<b>Figura 5</b>	<i>Estructura sindiotáctica. ....</i>	36
<b>Figura 6</b>	<i>Estructura atáctica.....</i>	36
<b>Figura 7</b>	<i>Reacciones de iniciación. ....</i>	38
<b>Figura 8</b>	<i>Formación de radical libre de iniciación.....</i>	39
<b>Figura 9</b>	<i>Etapa de propagación. ....</i>	39
<b>Figura 10</b>	<i>Etapa de terminación, dos radicales forman un producto de reacción. ....</i>	40
<b>Figura 11</b>	<i>Etapa de terminación, dos radicales forman dos productos de reacción. ....</i>	40
<b>Figura 12</b>	<i>Tecnología de proceso de lechada temprana.....</i>	44
<b>Figura 13</b>	<i>Tecnología de proceso de lodos a granel.....</i>	45
<b>Figura 14</b>	<i>Tecnología de proceso de fase gaseosa. ....</i>	46
<b>Figura 15</b>	<i>Tecnología de proceso en fase gaseosa de Amoco. ....</i>	47
<b>Figura 16</b>	<i>Sistemas de reactores en tecnologías de polipropileno.....</i>	48
<b>Figura 17</b>	<i>Catalizador (Z/N) primera generación.....</i>	50
<b>Figura 18</b>	<i>Catalizador (Z/N) segunda generación.....</i>	50
<b>Figura 19</b>	<i>Catalizador metalloceno precursor.....</i>	52
<b>Figura 20</b>	<i>Estructura de un metalloceno.....</i>	52
<b>Figura 21</b>	<i>Países de destino de exportaciones 2020. ....</i>	54
<b>Figura 22</b>	<i>Ejemplos de Indexaciones de revistas científicas.....</i>	56
<b>Figura 23</b>	<i>Distribución global de producción de plásticos. ....</i>	58
<b>Figura 24</b>	<i>Tabla formato. ....</i>	60

<b>Figura 25</b>	<i>Presentaciones de disolventes para síntesis del PP.....</i>	<i>62</i>
<b>Figura 26</b>	<i>Plataformas online para elaboración de reacciones de polimerización. ....</i>	<i>67</i>
<b>Figura 27</b>	<i>Reacción general de polimerización del PP.....</i>	<i>68</i>
<b>Figura 28</b>	<i>Balance de masa: Unidad desetanizadora .....</i>	<i>71</i>
<b>Figura 29</b>	<i>Evolución de tecnologías para la síntesis del PP.....</i>	<i>78</i>
<b>Figura 30</b>	<i>Lecho agitado vertical proceso Novolen. ....</i>	<i>94</i>
<b>Figura 31</b>	<i>Lecho fluido en fase gaseosa proceso Unipol. ....</i>	<i>96</i>
<b>Figura 32</b>	<i>Proceso Hypol de Mitsu.....</i>	<i>97</i>
<b>Figura 33</b>	<i>El proceso Spheripol de Basell.....</i>	<i>99</i>
<b>Figura 34</b>	<i>Empresas Nacionales dedicadas a la producción de plásticos.....</i>	<i>100</i>
<b>Figura 35</b>	<i>Diagrama general del proceso Novolen.....</i>	<i>112</i>
<b>Figura 36</b>	<i>Balance de masa del reactor de homopolimerización.....</i>	<i>114</i>
<b>Figura 37</b>	<i>Balance de masa del reactor de copolimerización aleatoria. ....</i>	<i>116</i>
<b>Figura 38</b>	<i>Balance de masa del reactor de copolimerización en bloque. ....</i>	<i>118</i>
<b>Figura 39</b>	<i>Análisis de retorsiones del PP en la plataforma Scifinder. ....</i>	<i>125</i>
<b>Figura 40</b>	<i>Reporte del producto final de análisis de retro síntesis.....</i>	<i>126</i>
<b>Figura 41</b>	<i>Segundo paso de reacción.....</i>	<i>127</i>
<b>Figura 42</b>	<i>Mecanismo de reacción segunda fase .....</i>	<i>128</i>
<b>Figura 43</b>	<i>Segundo paso de reacción.....</i>	<i>129</i>
<b>Figura 44</b>	<i>Primer paso de reacción.....</i>	<i>129</i>

## Resumen

Este trabajo de investigación tiene por objetivo realizar un estudio bibliográfico enfocado en las proporciones estequiométricas, balances de masa, rendimientos teóricos del polímero comercial polipropileno, considerando la tecnología del proceso Novolen como el más versátil, adaptable a nuestro medio y por ser el menos costoso debido a su simplicidad y uso de pocos equipos; empleando las correspondientes patentes del proceso, las mismas que variaran dependiendo la tecnología del catalizador, reactores, reactivos, agentes coadyuvantes, aditivos y el estado del arte de la química seleccionado durante el proceso de obtención y manufactura del polipropileno. El polipropileno es un polímero termoplástico, parcialmente cristalino, se obtiene de la polimerización del propileno o propeno, es uno de los plásticos con mayor crecimiento en los últimos años, tiene varias aplicaciones; debido a sus propiedades mecánicas y/o térmicas; su investigación es de alto interés, el presente estudio pretende contrastar los datos de las diferentes fuentes bibliográficas en las que se analizará las diferentes patentes del proceso Novolen existentes que son de mayor importancia, versatilidad, adaptabilidad para de forma alterna determinar las diferencias entre los cambios de conversiones, rendimientos en la producción del polipropileno con respecto a otras fuentes bibliográficas. Como resultado de la investigación se obtendrán datos relevantes e importantes, para evaluar la viabilidad de este proceso y si estas diferencias entre los cambios de conversiones y rendimientos son significativas en el proceso para la producción del polipropileno. Los mismos que se podrán continuar estudiando a futuro de forma experimental para evaluar y considerar la posibilidad de aplicación en nuestro país, que viabilice la implementación de este proceso y la producción del polímero comercial polipropileno a escala industrial como parte de un estudio a posteriori.

*Palabras clave:* Polímero, monómero, polipropileno, balance de masa, rendimiento del polipropileno, tecnología del proceso Novolen.

### **Abstract**

The objective of this research work is to carry out a bibliographic study focused on the stoichiometric proportions, mass balances, theoretical yields of the commercial polymer polypropylene, considering the Novolen process technology as the most versatile, adaptable to our environment and for being the least expensive due to its simplicity and use of few equipments; using the corresponding patents of the process, which will vary depending on the catalyst technology, reactors, reagents, coadjuvant agents, additives and the state of the art of chemistry selected during the process of obtaining and manufacturing polypropylene.

Polypropylene is a thermoplastic polymer, partially crystalline, obtained from the polymerization of propylene or propene, is one of the plastics with the highest growth in recent years, has several applications; due to its mechanical and / or thermal properties; Its research is of high interest, the present study intends to contrast the data of the different bibliographic sources in which the different patents of the existing Novolen process will be analyzed, which are of greater importance, versatility, adaptability to alternatively determine the differences between the changes of conversions, yields in the production of polypropylene with respect to other bibliographic sources. As a result of the research, relevant and important data will be obtained to evaluate the viability of this process and if these differences between the changes of conversions and yields are significant in the process for the production of polypropylene. These data can continue to be studied experimentally in the future to evaluate and consider the possibility of application in our country, which will make the implementation of this process and the production of the commercial polymer polypropylene on an industrial scale feasible as part of an a posteriori study.

*Keywords:* Polymer, monomer, polypropylene, mass balance, polypropylene yield, Novolen process technology.

## Capítulo I

### Generalidades

#### Introducción

##### *Antecedentes*

La mayor parte de artículos, elementos y dispositivos que utilizamos en nuestra vida cotidiana y que existen en nuestro entorno se encuentran constituidos por materiales poliméricos, por lo que se considera que esta es la era de los polímeros y esto no es algo nuevo; ya que desde siempre hemos convivido con polímeros de materia animal, vegetal, mineral y son de gran importancia para el desarrollo de nuestra civilización (Carraher, 2017).

La palabra polímero, se deriva del idioma griego poli y meros, que traducido se entiende como muchas partes, también se conoce al polímero por la comunidad científica como molécula grande o macromoléculas; un polímero está compuesto por numerosas moléculas más pequeñas y estas pueden ser lineales, ramificadas o interconectadas. (Nicholson, 2006).

Según (Carraher, 2017), al estadounidense Nathaniel Hayward se le atribuye la patente y descubrimiento del uso del caucho y del azufre como una forma de eliminar la pegajosidad del caucho, posteriormente otorgo su descubrimiento a Charles Goodyear quien industrializo el caucho. Charles experimentó con el caucho y en 1839, cuando accidentalmente se le cayó un pedazo de caucho mezclado con azufre sobre una estufa caliente, tras observar que el caucho no se fundió, sino que se carbonizo; descubrió el proceso de vulcanización.

El neumático fue inventado por el ingeniero escoces Robert Thomson y principalmente por el veterinario John Boyd Dunlop en 1888 en la ciudad de Belfast, cansado de ver a su hijo

esforzarse por circular libremente en su triciclo de llantas macizas; también contribuyeron los hermanos franceses André y Édouard Michelin con el neumático desmontable; para crear el neumático de hoy en día fue necesario años de investigación y desarrollo (Carraher, 2017).

Los polímeros son importantes y tras varios años de estudio se crearon innumerables inventos y patentes que nos han facilitado la vida, pero también ha producido un impacto ambiental considerable, por lo que continúa siendo de gran interés su investigación y estudio para la comunidad científica. (Karian, 2003) señala que los retos que tiene la industria del polipropileno (PP) son significativos, pero que se puede esperar que las resinas del PP sean una de las principales opciones de materia prima para construir la humanidad del futuro.

El PP fue descubierto por Karl Rehn en 1950 pero no era altamente cristalino; sin embargo no se comercializó hasta fines de la década de los años 50, debido a que Natta y su equipo le incorporaron al PP mayor cristalinidad utilizando su propio catalizador, el cual lleva el mencionado nombre en honor a sus descubridores; este catalizador mejoraba la tacticidad que es una medida de la estereoregularidad, empleando sus catalizadores Natta, Zeigler y Phillips obtuvieron el polipropileno con un mayor grado de estereoquiralidad, con mejores propiedades físicas como mayor rigidez y mayor temperatura de distorsión (Carraher, 2017).

Los catalizadores Natta y Zeigler, (Carraher, 2017) destaca que tienen una alta eficiencia catalítica ya que con 1 gramo de catalizador se puede producir 1 kilogramo del PP. Actualmente se utilizan mejores catalizadores como los catalizadores metallocenos solubles, aumentando así la tacticidad hasta con un 99% de isotacticidad. Tras varios estudios y experimentación se descubrió que este catalizador también se podía emplear para obtener polietileno (PE) con varias mejoras en sus propiedades.

En 1953 se emitió una patente, según (Carraher, 2017) indica que esta patente se empleó para la síntesis de PE y PP con el nombre comercial de *Marlex*, descubriendo de esta manera un tiempo después un nuevo material; por lo que se destinó alrededor de 50 millones para la construcción de una planta de PE a gran escala en Adams Terminal. Los catalizadores comenzaron a ser investigados internacionalmente por varias empresas lo que permitió obtener los conocidos polímeros estereorregulares.

El PP es uno de los tres plásticos más producidos a nivel mundial, debido a su excelente resistencia, dureza, alta resistencia química y alto punto de fusión. La versatilidad del PP, junto con su bajo coste y potencial tecnológico, lo han convertido en uno de los materiales más utilizados en todo el mundo, se puede fabricar una gran variedad de productos como fundas para alimentos, revestimientos geotextiles, componentes de automoción, elementos para dispositivos eléctricos y electrónicos (Koltzenburg et al., 2017).

### **Planteamiento del problema**

Se plantea investigar bibliográficamente como varían los cálculos de las proporciones estequiométricas, balances de masa, rendimientos, como también las condiciones de reacción del PP para analizar el mejor proceso y tecnología que se pueda emplear para la obtención del PP.

Existen varios métodos de síntesis del PP, dependiendo del estado del arte de la química; a través de los cuales se utilizan diversos procesos, tecnologías, reactores, patentes, reactivos, catalizadores, agentes coadyuvantes, aditivos; en esta investigación se analizará a

través de una búsqueda minuciosa en referencias bibliográficas internacionales los diversos procesos empleados, que tienen mayor relevancia e importancia para la síntesis del PP.

Con el propósito de obtener PP como producto final con mejores rendimientos, conversiones globales, propiedades y características físico-químicas más idóneas posibles, con respecto a las otras fuentes bibliográficas reportadas; para finalmente presentar la información obtenida en tablas de datos para poder evaluar la viabilidad de un proceso y de forma alterna las diferencias entre los cambios de rendimientos.

Existen tecnologías de reciclado de los polímeros, debido a exigencias legislativas y de los consumidores como la despolimerización de polímeros individuales, que son importantes para el reciclaje del PP estos métodos son la pirolisis, la degradación oxidativa, catalítica y en solución. El proceso de disolución selectiva de Rensselaer utiliza una mezcla de polímeros: polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno tereftalato (PET), polietileno de baja densidad (LDPE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloruro de vinilo (PVC), los componentes puros pueden obtenerse por disolución selectiva utilizando una secuencia controlada con disolventes como el xileno, tetrahidrofurano, a temperaturas de disolución apropiadas, seguida de una desvolatilización que permita separar las fases volátiles de las sólidas, para finalmente realizar un proceso de enfriamiento de la composición.

### **Justificación e importancia**

A través del análisis de las referencias bibliográficas internacionales de mayor importancia empleadas en la producción del PP, se desea analizar el proceso más adecuado para determinar cuál es la mejor alternativa para contrastar y determinar las diferencias entre los cambios en los rendimientos del proceso reportado en las fuentes bibliográficas como el más apropiado en virtud al estado del arte de la química, seleccionando el más versátil,



adaptable en nuestro sector, considerando la economía del proceso, la tecnología, patentes, reactores, reactivos, catalizadores, agentes coadyuvantes y aditivos empleados para la síntesis del PP., basados en las variaciones de las proporciones estequiométricas, balances de masa, conversiones y rendimientos del proceso de obtención de polímero comercial PP.

Utilizando tablas de los datos reportados se presentará las variaciones que existen entre las diferentes referencias bibliográficas reportadas para destacar y presentar el proceso más apropiado y las condiciones necesarias para la obtención del PP.

Como petroquímicos se pretende dar una importancia a la implementación y adaptación de estos procesos y tecnologías de las diferentes referencias bibliográficas reportadas para su posterior experimental.

Seleccionando el proceso y tecnología más adecuada que se puedan emplear en nuestro medio debido al prestigio de las distintas empresas propietarias de las patentes, las cuales se destacan unas de otras aprovechando sus capacidades técnicas, tecnológicas, rendimientos y costos que presenten mayor flexibilidad para considerar la posibilidad de la producción del primero comercial PP en nuestro país como parte de un estudio a futuro y su posible aplicación en nuestro medio, considerando la posibilidad de incorporar en nuestras industrias locales.

El crecimiento y uso del polipropileno actualmente se está convirtiendo en una materia prima de alta relevancia e importancia ya que es un material 100% reciclable, económico, resistente a la fatiga y la flexión, es inodoro y no es toxico también es un excelente aislante eléctrico. Por lo que está ganando mucha demanda en diversas aplicaciones industriales por lo que sigue aumentando su consumo y aplicaciones industriales en todo el mundo (Karian, 2003).

## **Objetivos**

### ***Objetivo general***

Contrastar las proporciones estequiométricas, balances de masa, rendimientos reales y teóricos del polímero comercial PP, basados en fuentes bibliográficas.

### ***Objetivos específicos***

Revisar el estado del arte de los reactivos, catalizadores, agentes coadyuvantes y aditivos a utilizarse en la síntesis del polímero en cuestión.

Elaborar tablas de síntesis estequiométrica para cada tipo de metodología encontrada.

Ejecutar balances de masa estructurando la estequiometría propia de cada reacción.

Contrastar los rendimientos teóricos con los reportados en la literatura.

Ejecutar un análisis de retro síntesis online con propósito de comparación.

Reportar mediante tablas los datos obtenidos para cada reacción de polimerización.

## **Hipótesis**

Se pretende buscar el proceso más adecuado y contrastar de forma alterna para determinar diferencias entre los cambios de rendimientos, para la producción del PP, de las diferentes referencias bibliográficas reportadas; para analizar los cálculos de las proporciones estequiométricas, balances de masa, rendimientos y conversiones del polímero comercial PP,

comparando con el empleo de mejores tecnologías, patentes, catalizadores, reactores y condiciones necesarias reportadas en las diferentes referencias bibliográficas internacionales de mayor relevancia e importancia en base al proceso seleccionado; se organizara la información adecuadamente en tablas de datos para poder evaluar la viabilidad del proceso seleccionando que permitan contrastar la información para la síntesis del PP.

### **Variables de investigación**

#### ***Variables independientes***

Rendimientos empleados en la síntesis del polímero en cuestión.

#### ***Variables dependientes***

Polímero comercial PP.

## Capítulo II

### Fundamentación teórica

#### Química del polímero

##### ***Conceptos básicos***

Los polímeros son moléculas extremadamente grandes, también llamadas macromoléculas estas grandes moléculas están formadas por la unión de muchas unidades repetitivas menores o monómeros. Los polímeros están unidos entre átomos comúnmente de carbono, son parte de la columna vertebral de la cadena polimérica (Serrano & Mijares, 2015).

La ordenación de estas unidades monoméricas repetitivas, los diversos tipos de cadenas; pueden ser sintetizados y las formas que pueden adoptar dichas cadenas dan lugar a una clase de materiales los cuales se caracterizan por tener un enorme conjunto de propiedades. Estas propiedades de los polímeros son consecuencia de su tamaño y de su estructura tipo cadena (Painter & Coleman, 1996).

El tamaño de una molécula de polímero se puede determinar por su masa o por el número de unidades de repetición de la molécula. El número de unidades de repetición es un indicador del tamaño de la molécula y se denomina grado de polimerización (DP) por sus siglas en inglés *degree of polymerisation*. (Nicholson, 2006) define a la masa molar relativa del polímero como, el producto entre la masa molar relativa de la unidad de repetición por el DP.

El polipropileno es un material termoplástico que se produce mediante la polimerización de moléculas de propileno, que son las unidades monoméricas, en moléculas o cadenas poliméricas muy largas. Hay varias formas de unir los monómeros, pero el PP, como material

de uso comercial en su forma más extendida, se fabrica con catalizadores que producen cadenas de polímeros cristalizables (Karian, 2003).

El PP es un producto sólido semicristalino con buenas propiedades físicas, mecánicas y térmicas. Otra forma del PP, producida en volúmenes mucho menores como subproducto de la producción del PP semicristalino y con propiedades mecánicas y térmicas muy pobres, es un material blando y pegajoso utilizado en adhesivos, selladores y productos de calafateo. Los dos productos anteriores suelen denominarse PP "isotáctico" cristizable (i-PP) y PP "atáctico" no cristizable (a-PP), respectivamente (Karian, 2003).

### ***Concepto e historia de macromolécula***

Uno de los problemas más difíciles e importantes en la ciencia de polímeros ha sido la caracterización y definición de un polímero en sus inicios. Fue en 1920, que Herman *Staudinger* definió la naturaleza fundamental de los materiales conocidos como polímeros, acuñando la palabra macromolécula cuyas unidades repetitivas estaban enlazadas entre sí por enlaces covalentes que juntas conformaban moléculas gigantes (Nicholson, 2006).

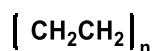
Este concepto no fue tan aceptado en un inicio por la comunidad científica, pero *Wallance Carothers* comprendido que se requerían de monómeros bifuncionales para obtener polímeros. (Painter & Coleman, 1996), reporta que en 1929 el grupo de Carothers que eran de la compañía Du Pont, habían sintetizado macromoléculas del orden de 1500-4000, a partir de ácidos dicarboxílicos y dialcholes en presencia de un catalizador ácido; estableciendo así pruebas que respaldan la hipótesis macromolecular fijando un peso de 6000 como techo para este tipo de reacciones.

## Clasificación de los polímeros

Existen varios métodos para clasificar los polímeros. Un método consiste en utilizar su respuesta al tratamiento térmico y dividirlos en termoplásticos y termoestables. Los termoplásticos son polímeros que se funden al calentarse y se re solidifican al enfriarse, mientras que los termoestables son los que no se funden al calentarse, pero, a temperaturas suficientemente altas, se descomponen irreversiblemente. Según (Nicholson, 2006) este sistema tiene la ventaja de que existe una distinción química útil entre los dos grupos. Los termoplásticos están formados por moléculas de polímero esencialmente lineales o ligeramente ramificadas, mientras que los termoestables son materiales sustancialmente reticulados, formados por una extensa red tridimensional de enlaces químicos covalentes.

Según (Nicholson, 2006) otro método aceptable de clasificación, sugerido por primera vez por Carothers en 1929, se basa en la naturaleza de las reacciones químicas empleadas en la polimerización. En este caso, los dos grupos principales son los polímeros de condensación y los de adición. Los polímeros de condensación son los que se preparan a partir de monómeros en los que la reacción va acompañada de la pérdida de una pequeña molécula, generalmente de agua. En cambio, los polímeros de adición son los que se forman por la reacción de adición de un monómero insaturado.

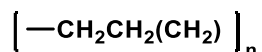
### ***Polietileno***



El PE tiene una de las estructuras moleculares más sencillas y es en la actualidad el material plástico de mayor tonelaje, habiéndose producido comercialmente por primera vez en 1939 para su uso en el aislamiento eléctrico. Existe una dificultad sobre la nomenclatura de

este polímero. El nombre recomendado por la IUPAC para el monómero es eteno, en lugar del antiguo etileno. De ahí que el nombre de la IUPAC para el polímero sea PE (Nicholson, 2006).

### ***Polipropileno***



El PP, surgió como material comercial tras los trabajos de Natta sobre los catalizadores para la preparación de polímeros de alta masa relativa a partir de alquenos. Tras sus trabajos sobre la polimerización del etileno, (Nicholson, 2006) señala que Natta demostró en 1954 que era posible preparar polímeros análogos de propileno. La explotación comercial fue rápida y el polipropileno se comercializó por primera vez en 1957. Al igual que el polietileno, existen problemas formales con la nomenclatura de este polímero, ya que su nombre IUPAC, polipropeno, también es utilizado raramente, o nunca, por los químicos de polímeros.

Cuando se fabricó por primera vez el PP, se descubrió que existían dos formas posibles. Una era similar a la del PE, pero tenía mayor rigidez y dureza; la otra resultó ser amorfa y de poca resistencia ver Tabla 1. Ahora se sabe que el primero es isotáctico, es decir, con una estereoquímica regular en cada átomo de carbono alterno. El otro se conoce ahora como atáctico, es decir, con una distribución aleatoria de diferentes disposiciones estereoquímicas en cada átomo de carbono con metilo (Nicholson, 2006).

**Tabla 1**

*Detalles de los procesos de preparación del polietileno.*

<b>Proceso</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Presión [atm]</b>	<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Densidad del producto [g/cm<sup>3</sup>]</b>
<i>Phillips</i>	5% de CrO <sub>3</sub> *	15 - 35	130 - 160	9,6
<i>Standard Oil (Indiana)</i>	El MoO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	40 - 80	230 -- 270	9,6

*Nota.* Proceso se preparación del PE. \*en sílice/alúmina finamente dividida. + soportado con metales Na, Ca o promotores de hidruros. Tomado de (Nicholson, 2006).

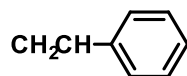
“El PP comercial suele ser un 90-95% isotáctico y es muy similar al PE con las siguientes excepciones” (Nicholson, 2006).

- a) Tiene una densidad menor (0,90 g/cm<sup>3</sup>)
- b) Tiene un punto de reblandecimiento más alto y, por tanto, puede utilizarse a temperaturas más elevadas. Por ejemplo, se utiliza para fabricar hervidores, generalmente de tipo jarra, y se ha comprobado que soporta bien los efectos de la exposición al agua hirviendo.
- c) No es susceptible de agrietarse por estrés ambiental.
- d) Se oxida más fácilmente.

Esto se debe a la relativa facilidad de fragmentación del enlace terciario C-H en la molécula. Otra propiedad interesante del i-PP es que puede flexionarse repetidamente, de ahí que se utilice para moldes de una sola pieza, como las cajas para índices de tarjetas, que pueden utilizarse durante muchos años sin sufrir daños (Nicholson, 2006).



## **Poliestireno**



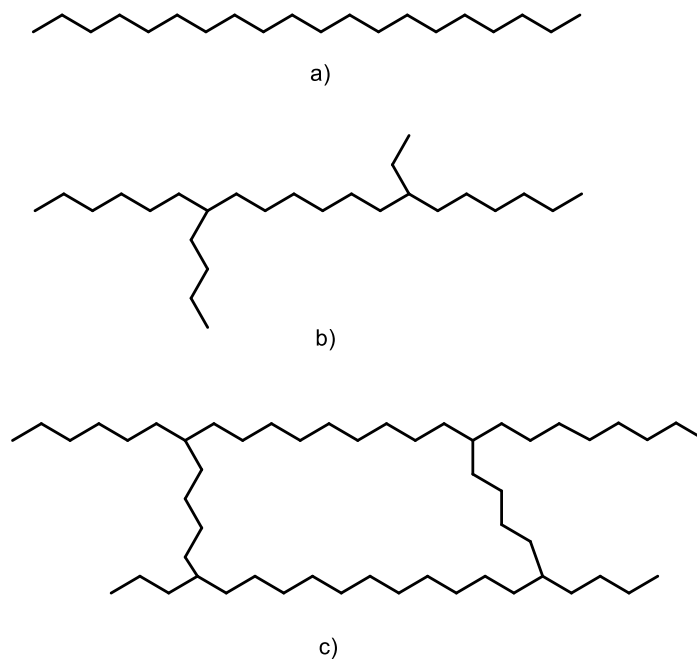
El PS, es un polímero que se utiliza mucho debido a sus propiedades deseables, combinadas con su relativo bajo coste. Entre sus características se encuentran una excelente gama de colores, transparencia, rigidez y baja absorción de agua. El monómero, el estireno, es un derivado del benceno, el vinil benceno. Es un líquido incoloro y móvil que se polimeriza fácilmente. El primer informe sobre la reacción de polimerización se produjo en 1839, cuando Simón E. describió la transformación de lo que entonces se llamaba estirol. creyó que había oxidado el material y llamó al producto óxido de estirol. Más tarde, cuando se dio cuenta de que no contenía oxígeno, el producto pasó a llamarse metastireno (Nicholson, 2006).

### **Estructura de los polímeros**

“La estructura molecular de los polímeros puede ser clasificada como lineal, ramificada o entrecruzada. Las diferencias entre cada tipo, corresponden a diferencias en conformación, un criterio más para clasificar los polímeros” (Serrano & Mijares, 2015). En la Figura 1, se muestra una representación idealizada de estos tipos de estructuras de los polímeros en general, la estructura lineal tiene la forma de una línea horizontal, la estructura ramificada tiene una forma lineal entrecruzada por varias líneas verticales forma ramificaciones que nacen generalmente de la línea horizontal y la estructura entrecruzada tiene la forma indeterminada ya que esta forma de estructura se encuentra ordenada aleatoriamente.

## Figura 1

*Tipos de estructuras básicas de polímeros.*

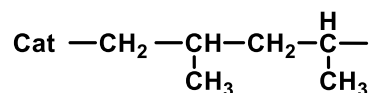


*Nota.* a) lineal, b) ramificada, c) entrecruzada. Tomado de (Serrano & Mijares, 2015).

En la polimerización con catalizadores Ziegler-Natta, (Kircheldorf et al., 2005) informa que por ejemplo el propeno o los  $\alpha$ -olefinas de cadena más larga, se insertan en la cadena en crecimiento de forma descendente con una alta selectividad. A cada  $\text{CH}_2$  grupo (cabeza) le sigue un  $\text{CH}(\text{R})$  - grupo (cola) con un átomo de carbono terciario que lleva un grupo metilo o incluso un grupo alquilo mayor, como se puede observar en Figura ,2 de cabeza y en la Figura 3 el de cola.

## Figura 2

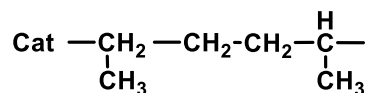
**Estructura estereoregular de la molécula del PP (cabeza).**



*Nota.* Tomado de (Kircheldorf et al., 2005).

### Figura 3

*Estructura estereoregular de la molécula del PP (cola).*



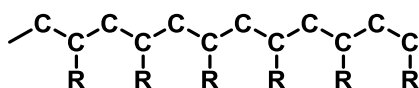
*Nota.* Tomado de (Kircheldorf et al., 2005).

Estos enlaces pueden detectarse mediante espectroscopia IR y NMR. La unión exclusiva cabeza-cola es una condición obligatoria pero no suficiente para la estereoregularidad. (Kircheldorf et al., 2005) menciona que otro detalle importante es la orientación estérica de los grupos metilo colgantes con respecto al eje principal C-C de la molécula de polímero. Natta formuló tres estructuras diferentes que se indican a continuación; en la Figura 4, la estructura isotáctica; en Figura 8, la estructura sindiotáctica y en la Figura 9, la estructura atáctica.

### ***Estructura isotáctica***

#### **Figura 4**

*Estructura isotáctica.*



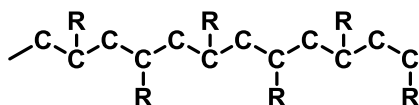
*Nota.* Tomado de (Kircheldorf et al., 2005).

En la estructura isotáctica ver Figura 7, todos los grupos metilo colgantes se encuentran en un lado del plano en zigzag; la distribución regular de los grupos metilo a lo largo de la cadena le otorgan una alta cristalinidad, entre 70 y 80%. Este polímeros se denomina isotáctico, este tipo de estructura es la más utilizada hoy en día (Kircheldorf et al., 2005).

### ***Estructura sindiotáctica***

#### **Figura 5**

*Estructura sindiotáctica.*



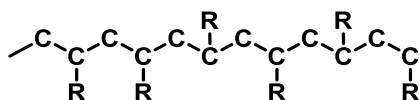
*Nota.* Tomado de (Kircheldorf et al., 2005).

Para los polímeros en los que la posición de los grupos metilo colgantes está alternativamente por encima y por debajo del plano de la columna vertebral, se utiliza el término sindiotáctico, ver Figura 5. El PP sindiotáctico es muy poco cristalino, lo cual es más elástico que el PP isotáctico, pero menos resistente (Kircheldorf et al., 2005).

### ***Estructura atáctica***

#### **Figura 6**

*Estructura atáctica.*



*Nota.* Tomado de (Kircheldorf et al., 2005).

Cuando los grupos metilo colgantes se sitúan aleatoriamente por encima y por debajo del plano, se dice que el polímero es atáctico ver Figura 6; es un material completamente amorfo debido a que la distribución y estructura es irregular, por lo que le impiden a la misma adquirir un ordenamiento. Tiene pocas aplicaciones (Kircheldorf et al., 2005).

El tamaño y la forma de los polímeros están íntimamente relacionados con sus propiedades. La forma de los polímeros también está íntimamente relacionada con el tamaño de las distintas unidades que componen la macromolécula y con las distintas fuerzas de unión

primarias y secundarias que están presentes dentro de la cadena y entre las cadenas que influyen en la forma o morfología de los polímeros (Carraher, 2017).

## **Reacciones de polimerización**

### ***Polimerización en cadena***

Las reacciones de polimerización, (Nicholson, 2006) afirma que ocurren por el mecanismo de cadena son típicamente las que involucran monómeros insaturados. La reacción característica comienza con la generación de centros reactivos en las moléculas de monómero seleccionadas. Estos centros reactivos son típicamente radicales libres, pero pueden ser aniones o cationes, y reaccionan fácilmente con otros monómeros sin extinguir el centro activo.

Según (Nicholson, 2006) cualquier centro activo se convierte en el responsable de la reacción de un gran número de moléculas de monómero que se suman al polímero en crecimiento, aumentando así su masa molar. La reactividad de las especies implicadas es elevada, por lo que también lo es la constante de velocidad de reacción en una polimerización típica, lo que conduce a la rápida formación de polímeros de alta masa molar desde el inicio de la reacción.

Las reacciones en cadena no se prolongan indefinidamente, debido a la naturaleza de la reactividad del radical libre o del centro iónico, por lo que reaccionan fácilmente de forma que se destruya la reactividad. Pueden reaccionar en una reacción de desproporción para generar grupos finales en dos moléculas, una de las cuales es insaturada. Los centros activos pueden encontrar otras moléculas con las que reaccionar, como el disolvente o la impureza, y de este modo el centro activo se destruye y la molécula de polímero deja de crecer (Nicholson, 2006).

La polimerización en cadena suele constar de estas tres fases: iniciación, propagación y terminación. Dado que la ruta de los radicales libres para la polimerización de la cadena es la más importante, tanto en términos de versatilidad como de tonelaje de polímero comercial producido anualmente (Nicholson, 2006).

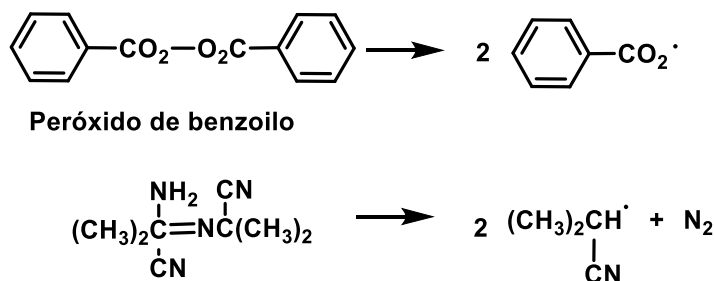
### ***Iniciación***

Los monómeros utilizados en las polimerizaciones en cadena son insaturados, a veces denominados monómeros de vinilo. Para llevar a cabo estas polimerizaciones se requiere una pequeña traza de un material iniciador. Estas sustancias se fragmentan fácilmente en radicales libres cuando se calientan o se irradian con radiación electromagnética (Nicholson, 2006).

Los dos iniciadores de radicales libres más utilizados para estas reacciones son el peróxido de benzoilo y el azobisisobutironitrilo (AIBN). Reaccionan como se indica en la Figura 7. Además del calor y la luz, la generación de radicales libres puede llevarse a cabo mediante el uso de rayos  $\gamma$ , rayos X o por medios electroquímicos (Nicholson, 2006).

**Figura 7**

*Reacciones de iniciación.*

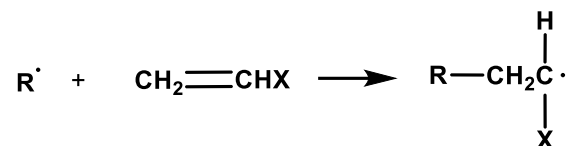


*Nota.* Tomado de (Nicholson, 2006).

“Una vez producido, el radical libre reacciona rápidamente con una molécula de monómero para dar lugar a una nueva especie química que sigue siendo un radical libre”. (Nicholson, 2006). Como se indica en la Figura 8.

**Figura 8**

*Formación de radical libre de iniciación.*



*Nota.* Tomado de (Nicholson, 2006).

La eficiencia del iniciador es una medida en que el número de radicales formados refleja el número de cadenas de polímero formadas. Las eficiencias típicas de los iniciadores para las polimerizaciones de vinilo se sitúan entre 0,6 y 1,0. Está claro que la eficiencia no puede superar el 1,0 según (Nicholson, 2006), pero puede caer por debajo de esta cifra por varias razones, siendo la más importante la tendencia de los radicales libres recién generados a recombinarse antes de que tengan tiempo de separarse. Este fenómeno es el efecto jaula.

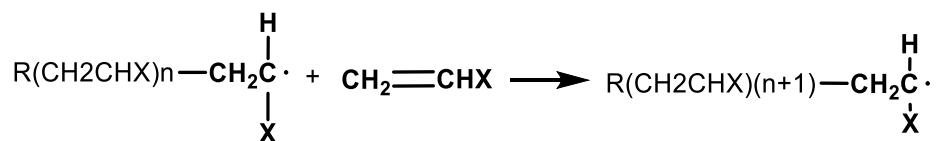
**Propagación**

Se denomina así a la serie de reacciones en las que la unidad de radicales libres del extremo de la molécula de polímero en crecimiento reacciona con el monómero para aumentar aún la longitud de la cadena polimérica (Nicholson, 2006).

En la Figura 9, se puede ver la etapa de propagación del polímero en crecimiento.

**Figura 9**

*Etapa de propagación.*



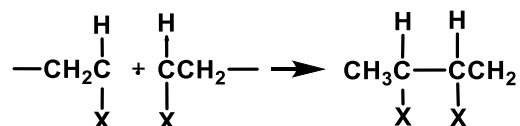
*Nota.* Tomado de (Nicholson, 2006).

## Terminación

La polimerización no continúa hasta que se agota el monómero porque los radicales libres implicados son tan reactivos que encuentran diversas formas de perder su actividad radical. Los dos métodos de terminación en las polimerizaciones radicales son la combinación y la desproporción. El primero de ellos se produce cuando dos especies de radicales reaccionan para formar un único enlace y un producto de reacción, ver Figura 10 (Nicholson, 2006).

### Figura 10

*Eta de terminación, dos radicales forman un producto de reacción.*

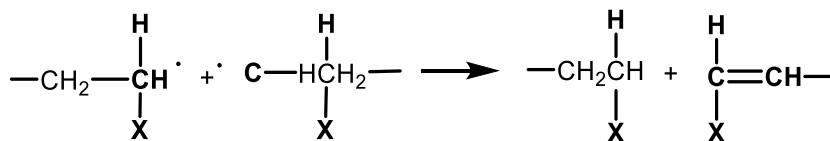


*Nota.* Tomado de (Nicholson, 2006).

Alternativamente, (Nicholson, 2006) indica que los dos radicales pueden interactuar mediante la abstracción de hidrógeno, dando lugar a la formación de dos productos de reacción, uno de ellos saturado y otro insaturado. Esto se conoce como desproporciónamiento como se indica en la Figura 11.

### Figura 11

*Eta de terminación, dos radicales forman dos productos de reacción.*



*Nota.* Tomado de (Nicholson, 2006).

Se ha demostrado que ambos mecanismos de terminación ocurren experimentalmente, el método del examen de las moléculas de polímero formado en busca de fragmentos del iniciador. Se ha comprobado que el PS termina principalmente por combinación y el PMMA totalmente por desproporción a temperaturas superiores a 60 °C (Nicholson, 2006).



## **Métodos prácticos de polimerización en cadena**

Las reacciones en cadena se utilizan para preparar una variedad de polímeros de alta masa molar de importancia comercial y, en la práctica, pueden adoptar una de las cuatro formas siguientes: a granel, en solución, en suspensión y en emulsión. La modificación del "bucle", que ha cobrado importancia comercial recientemente en la producción de látex por polimerización en emulsión para la industria de la pintura (Nicholson, 2006).

### ***Homopolímeros***

Los homopolímeros son altamente isotácticos y por ende muy cristalinos. Los artículos producidos con estos materiales presentan alta rigidez, dureza y resistencia a la deformación por calor (Ojeda, 2011).

### ***Copolimerización***

Las polimerizaciones por etapas tienden a realizarse con dos moléculas bifuncionales diferentes, de modo que dan lugar a moléculas que son esencialmente copolímeros. Las reacciones en cadena realizadas con un tipo de monómero dan lugar a homopolímeros; cuando se utilizan dos tipos de monómero la situación es más complicada. En una copolimerización en la que intervienen dos monómeros, A y B, las cadenas poliméricas que reaccionan pueden tener el monómero A o el monómero B en el extremo de crecimiento (Nicholson, 2006).

Existen cuatro reacciones posibles: El extremo de la cadena A ( $\sim A$ ) con el monómero A o con el monómero B, y el extremo de la cadena B ( $\sim B$ ) con A o con B. Cada una tiene una constante de velocidad diferente, que puede designarse  $k_{AA}$ ,  $k_{AB}$ ,  $k_{BA}$  y  $k_{BB}$  (Nicholson, 2006).

## **Propiedades térmicas y mecánicas**

Hay tres factores que afectan a la naturaleza esencial de un material polimérico y determinan si es vítreo, gomoso o formador de fibras en unas condiciones determinadas. Estos son:

- 1) la flexibilidad de la macromolécula,
- 2) la magnitud de las fuerzas entre las moléculas, y
- 3) la estereoregularidad de las macromoléculas (Nicholson, 2006).

Según (Nicholson, 2006) estos tres factores influyen en la capacidad del polímero para cristalizar, en el punto de fusión de las regiones cristalinas resultantes y en la temperatura de transición vítrea.

## **Procesos para obtención del PP**

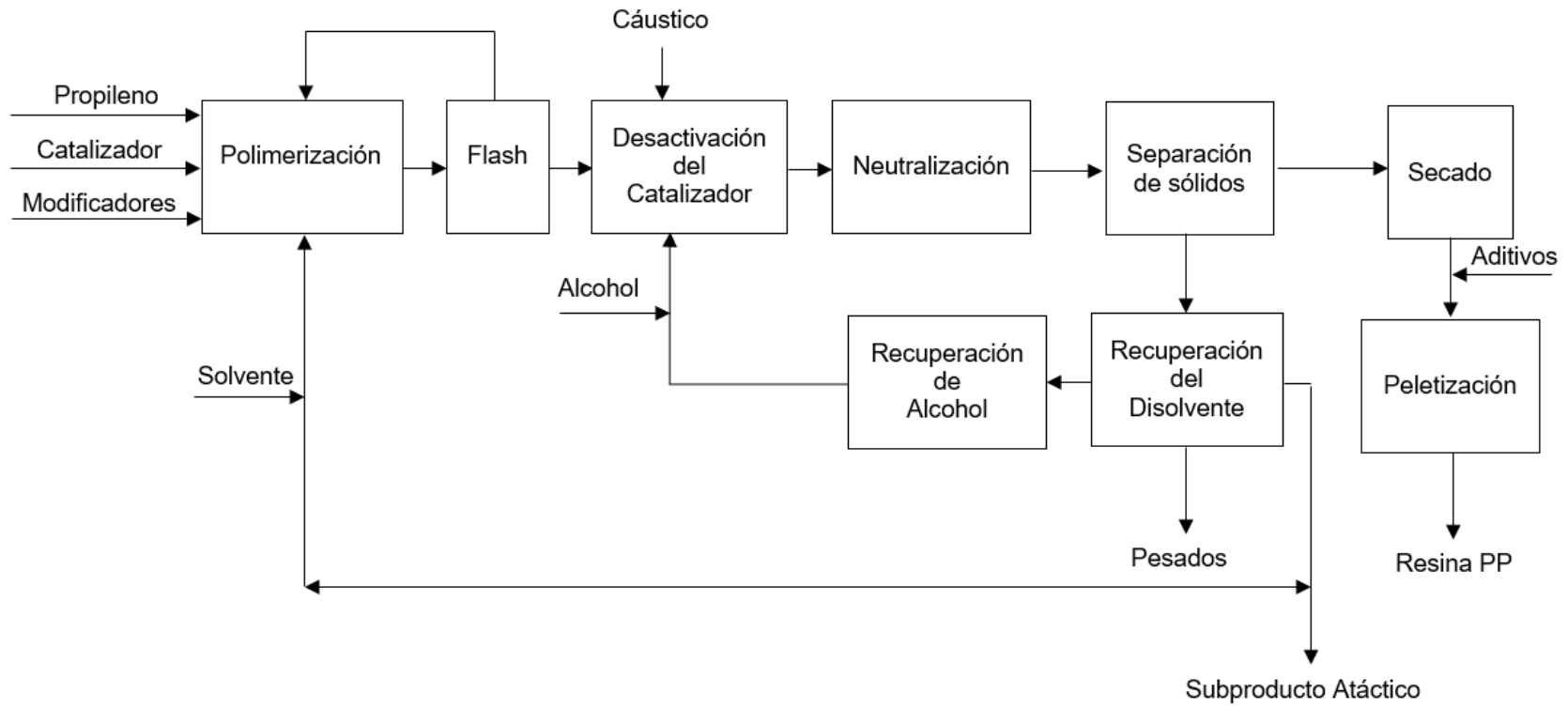
### ***Tecnología de proceso de lechada temprana***

Esta tecnología se diseñó para los catalizadores de la primera y segunda generación. En 1960 requería un disolvente como el butano, el heptano, el hexano o incluso isoparafinas más pesados. El disolvente servía como medio para la dispersión del polímero producido en los reactores y para disolver el alto nivel de subproductos atácticos para su eliminación aguas abajo. El uso de un disolvente también facilitaba la etapa de desactivación y extracción o desgasificación del catalizador, que requería el contacto del producto del reactor con soluciones de alcohol y sosa cáustica. (Karian, 2003)

Las plantas basadas en esta tecnología requerían una gran cantidad de equipos ver Figura 12, también mucho espacio y complicados planos de parcela. Tenían unos costes de capital y de explotación elevados, eran intensivas en mano de obra y poco eficientes desde el punto de vista energético. Además, había problemas medioambientales y de seguridad relacionados con la manipulación de un gran volumen de disolvente y la eliminación de los subproductos atácticos amorfos, así como una gran corriente de aguas residuales que contenía componentes residuales del catalizador. (Karian, 2003)

Figura 12

Tecnología de proceso de lechada temprana.



Nota. Tomado de (Karian, 2003).

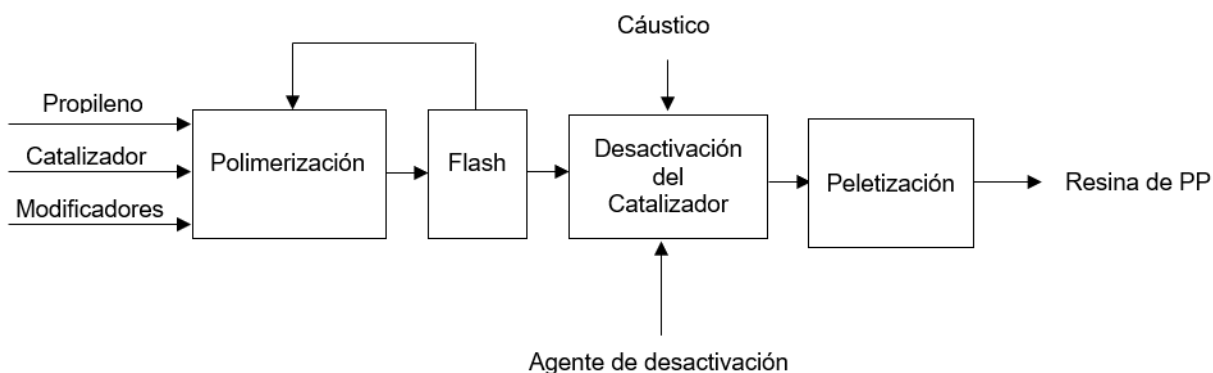
### ***Tecnología de proceso de lodos a granel***

A finales de la década de 1970 la tecnología evolucionó para aprovechar los catalizadores de tercera generación, de mayor rendimiento inicialmente, y más tarde los catalizadores de cuarta generación. Un cambio importante respecto a la antigua tecnología de lodos fue la sustitución del sistema de disolventes por propileno líquido. Esto fue posible porque ya no era necesario desoxidar el catalizador ni eliminar los átomos para producir resinas del PP aceptables (Karian, 2003).

Según (Karian, 2003) todas las plantas de producción de propileno líquido construidas en las dos últimas décadas se han basado en la tecnología de proceso a granel. El proceso Spheripol de Montell representa una tecnología de este tipo, utiliza reactores de bucle de tubería que funcionan a pleno rendimiento, con una lechada del PP en propileno líquido. Spheripol utiliza un reactor de lecho fluidizado después de los reactores de bucle de tubo a granel, ver Figura 13 del proceso de lodos a granel.

### **Figura 13**

*Tecnología de proceso de lodos a granel.*



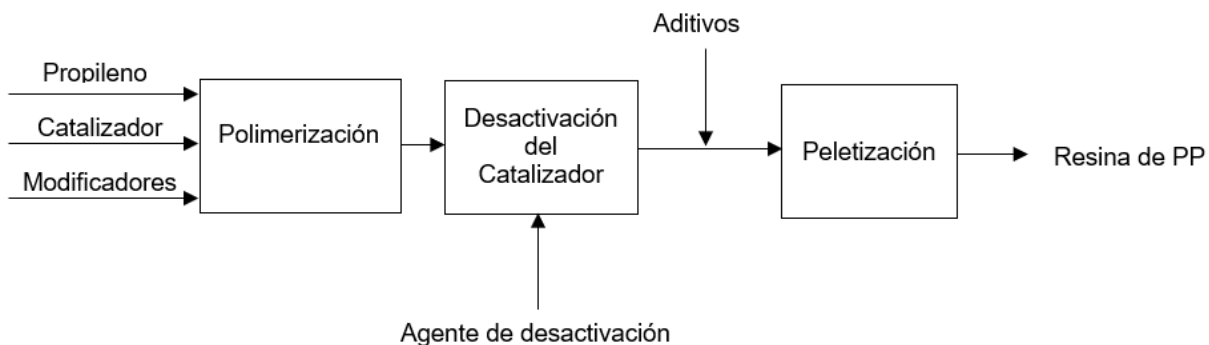
*Nota.* Tomado de (Karian, 2003).

### **Tecnología de proceso de fase gaseosa**

La tecnología en fase gaseosa (Karian, 2003) señala que fue revolucionaria porque evitó por completo la necesidad de un disolvente o medio líquido para dispersar los reactivos y el producto del reactor. Este proceso elimina la separación y recuperación de grandes cantidades de disolventes o propileno líquido que se requiere en los reactores de lodos o a granel. Los productos del PP de los reactores en fase gaseosa están esencialmente secos, y sólo requieren la desactivación del bajísimo nivel de residuos de catalizador antes de la incorporación de aditivos y la granulación. Esta tecnología de proceso redujo equipos para la obtención del PP por pasos más simples y esenciales de síntesis ver Figura 14. Entre los representantes de la tecnología de proceso en fase gaseosa comercial se encuentran Amoco, Union Carbide (Unipol) y BASF (Novolen).

**Figura 14**

*Tecnología de proceso de fase gaseosa.*



*Nota.* Tomado de (Karian, 2003)

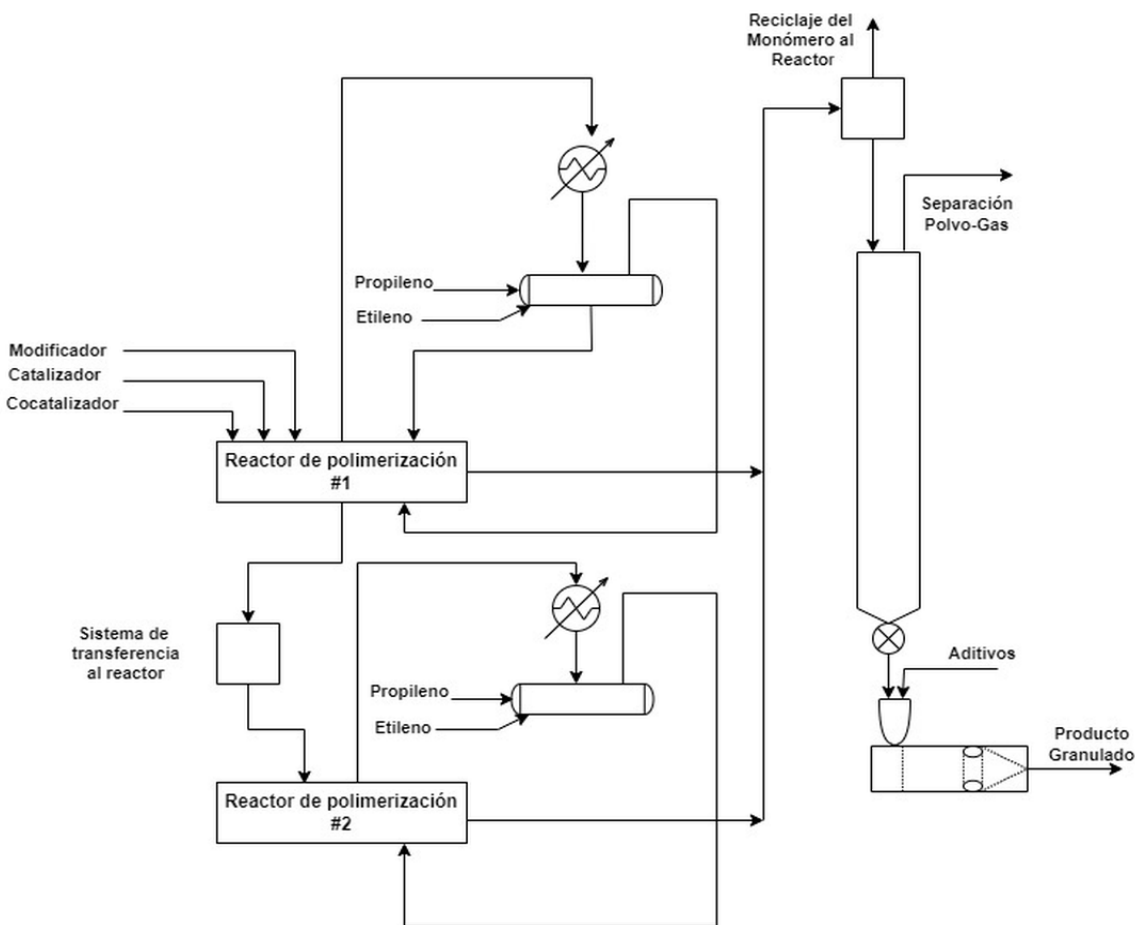
### **Tecnología de proceso en fase gaseosa de Amoco**

La tecnología de Amoco, tiene un sistema de reactor de lecho agitado horizontal, utiliza una agitación mecánica para la mezcla del reactor y el control de la temperatura. El calor de polimerización se elimina mediante el uso de enfriamiento o enfriamiento por evaporación utilizando un *spray* de propileno líquido. El proceso Unipol se basa en un principio de fluidización por gas que depende de un gran volumen de gas fluidizante para el mezclado del

reactor, la eliminación del calor de polimerización y el control de la temperatura. El reactor en fase gaseosa de BASF es un reactor de lecho agitado vertical en el que el calor de polimerización se elimina por vaporización (Karian, 2003).

### Figura 15

*Tecnología de proceso en fase gaseosa de Amoco.*



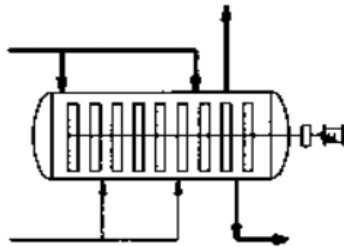
*Nota.* Tomado de (Karian, 2003).

A lo largo de cuatro décadas, la tecnología del proceso del PP no ha dejado de crear valor para los clientes de resinas a través de cambios tanto incrementales como generacionales. Los cambios se produjeron gracias a una asociación con los avances en los catalizadores para dar lugar a una mejor economía de fabricación y a plantas más sencillas, lo que las hace más fáciles de operar y con mayores eficiencias (Karian, 2003).

Figura 16

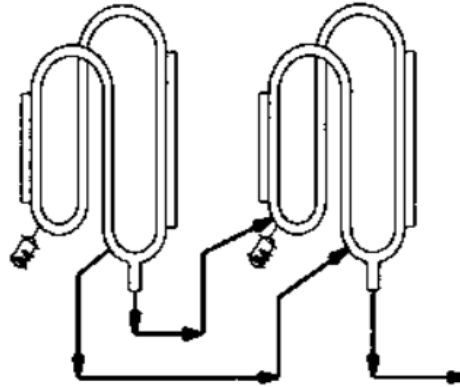
Sistemas de reactores en tecnologías de polipropileno.

Lecho agitado horizontal del proceso en fase gas Amoco



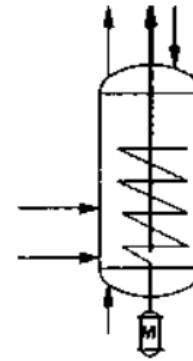
Reactor de homopolímero

Bucle de tubería de circulación de proceso a granel de Montell



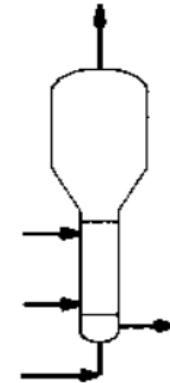
Reactor de homopolímero

Lecho agitado vertical de proceso en fase gaseosa Basf (Novolen)

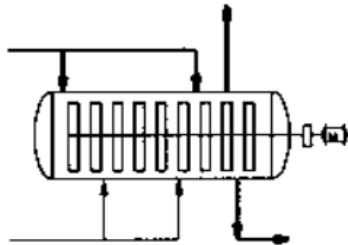


Reactor de homopolímero

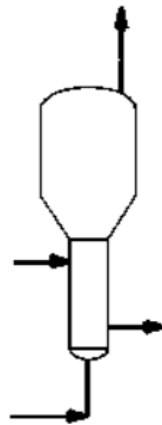
Lecho fluido de proceso en fase gaseosa de Union Carbide (Unipol)



Reactor de homopolímero



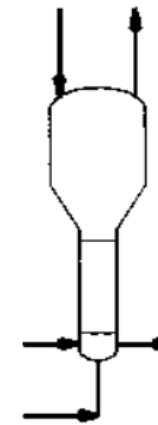
Reactor de copolímero



Reactor de copolímero



Reactor de copolímero



Reactor de copolímero

Nota. Tomado de (Karian, 2003).



## **Catalizadores**

Los catalizadores son sustancias que aumentan la velocidad de una reacción pero que no experimentan ningún cambio químico permanente, los catalizadores para la polimerización del PP se desarrolló en los años 50 para la producción del PP estereoespecífico y condujo a la rápida tasa de crecimiento del PP que se sigue produciendo en la actualidad. Según (Maier & Calafut, 1998) los catalizadores son complejos organometálicos de metales de transición y proporcionan sitios activos o sitios de polimerización en los que se produce la reacción de polimerización, manteniendo la cadena de polímero en crecimiento y el monómero de propileno muy cerca el uno del otro para que puedan reaccionar. Con los catalizadores comerciales se produce un alto rendimiento del PP estereoespecífico.

### ***Catalizadores Ziegler-Natta***

Los catalizadores originales de Ziegler-Natta eran un complejo de haluros de metales de transición, normalmente tricloruro de titanio  $TiCl_3$ , con un compuesto organometálico, normalmente trietilaluminio, como cocatalizador para iniciar la polimerización. El rendimiento del polipropileno isotáctico en estos catalizadores originales era bajo, 30-40%, pero se incrementó rápidamente hasta más del 80% con el desarrollo posterior (Maier & Calafut, 1998).

Los catalizadores heterogéneos soportados de Ziegler-Natta se desarrollaron en la década de 1960, con cloruro de magnesio ( $MgCl_2$ ) utilizado como material de soporte inerte. Según (Maier & Calafut, 1998) los catalizadores heterogéneos están presentes en una fase diferente (sólida, líquida, gaseosa) de la mezcla de reacción, se fijan en la superficie de un material de soporte para alimentar el reactor durante el procesamiento y para controlar el crecimiento del polímero; se adiciona una base de Lewis (alquilftalatos y alcoxisilanos como

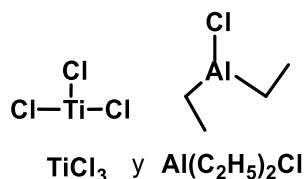
donantes internos y externos, respectivamente) aumentando aún más la isotacticidad y la actividad y se utilizan actualmente en la producción industrial de polipropileno.

### ***Evolución de los catalizadores Ziegler-Natta (Z/N)***

La primera generación de catalizadores ver Figura 17, eran heterogéneos originados por la reacción de dos compuestos químicos: tetracloruro de titanio  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{AlR}_3$  (Ziegler 1953); la letra R indica el radical etil o isobutil (Natta 1954). Este catalizador producía una modesta polimerización con una isotacticidad baja entre 30% y 40% (Cornejo, 2018).

#### **Figura 17**

*Catalizador (Z/N) primera generación.*

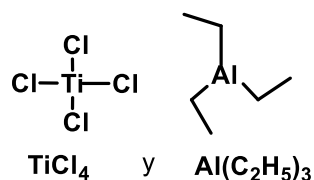


*Nota.* Tomado de (Cornejo, 2018).

La segunda generación de catalizadores desarrollada por el fabricante Solvay ver Figura 18, sustituye el  $\text{TiCl}_4$  por el  $\text{TiCl}_3$  Hermans y Henriouille, 1973. Según (Cornejo, 2018) la sustitución del  $\text{TiCl}_4$  por el  $\text{TiCl}_3$  produce un catalizador más eficiente, haciéndolo reaccionar con el compuesto órgano-metálico  $\text{AlR}_3$  o  $\text{AlR}_2\text{Cl}$ ; por esta razón fue utilizado posteriormente, durante muchos años, obteniéndose polipropileno (iPP) con un alto índice de isotacticidad (11 > 85%).

#### **Figura 18**

*Catalizador (Z/N) segunda generación.*



*Nota.* Tomado de (Cornejo, 2018).

Las generaciones tercera, cuarta y quinta de catalizadores utilizan como soporte el dicloruro de magnesio  $\text{MgCl}_2$  activado, Montedison en los años 1970 introdujo este catalizador con una estructura cristalina desordenada; la reacción con otros componentes como el  $\text{TiCl}_4$  y el  $\text{AlR}_3$ , producen la síntesis de un catalizador más eficiente. La incorporación de elementos de donantes, bases Lewis, de electrones internos (iED) y externos (oED) mejoró el rendimiento de los catalizadores actuando favorablemente sobre el  $\text{MgCl}_2$  (Cornejo, 2018).

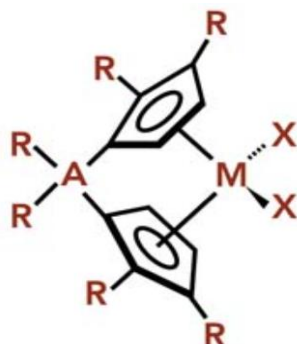
Los actuales catalizadores de quinta generación se obtienen por la reacción química de síntesis partiendo de los componentes en estado sólido:  $\text{TiCl}_4/\text{di-éter}/\text{MgCl}_2+\text{AlR}_3$ . Según (Cornejo, 2018) recientemente, el fabricante más importante de polipropileno, *Basell Poliolefinas*, ha desarrollado una familia de catalizadores sólidos utilizando succinato (unión succinato:  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ ) para aportar los electrones internos (iED) (Guidotti et al., 2017)

### ***Catalizadores de metalloceno***

A diferencia de los catalizadores Zeigler-Natta, los catalizadores de metalloceno tienen un único sitio activo y propiedades como el peso molecular y la estereoestructura pueden adaptarse a las necesidades de la aplicación. Según (Maier & Calafut, 1998) el PP sindiotáctico se produce ahora comercialmente utilizando metallocenos; la producción comercial no era posible con los catalizadores Ziegler-Natta. El catalizador precursor metalloceno puede llegar a tener una fórmula química compleja; el más simple tendría la fórmula  $\text{Cp}_2\text{MX}_2$  ver Figura 19.

**Figura 19**

*Catalizador metalloceno precursor.*

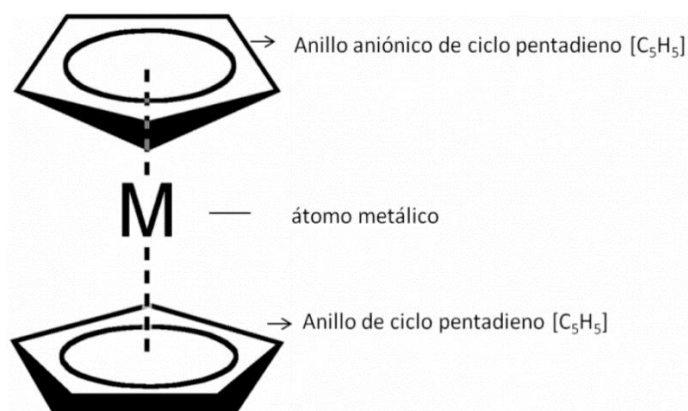


*Nota.* Tomado de (Cornejo, 2018).

Donde M = Elemento metálico; A = Átomos de enlace (opcionales); R = Hidrogeno, alquil u otros grupos de hidrocarburos; X = Halógeno o grupo alquil. (Cornejo, 2018) indica que M es el metal oxidado del grupo 4 (Zr, Ti, Hf) situado en el centro y unido a dos moléculas en anillo de Cp ciclopentadienil (aniones) de fórmula  $C_5H$  como se indica en la Figura 20.

**Figura 20**

*Estructura de un metalloceno.*



*Nota.* Tomado de (Cornejo, 2018).

## **Distribución de la producción global de plásticos**

### ***Empresas productoras de plástico a nivel mundial***

Según (Plastic Europe, 2021) la producción a nivel mundial de plásticos principalmente se focaliza en China con un 32% de la producción global, seguido por el Tratado de Libre Comercio Norteamericano con 19% y por el resto de países de Asia con un 17% y Europa 15% de la producción mundial; como países productores de plásticos más pequeños están encabezando la lista por Oriente Medio y África 7% seguido por America Latina 4%, Japón y Estados Independientes un 3% de la producción global del plástico en el año 2021.

### ***Empresas productoras de plástico en Ecuador***

Para el año 2020, con un avance del 76,6% de empresas que declararon sus balances a la Superintendencia de Compañías, existieron 267 empresas dedicadas a la fabricación de productos de plástico ubicadas principalmente en la provincia del Guayas (54%) y Pichincha (33%). Estas empresas generaron 12.081 plazas de empleo, de las cuales el 71% correspondió a las grandes empresas (Corporación Financiera Nacional, 2021).

En el año 2020, el valor FOB de las exportaciones disminuyeron un 13%, siendo destinadas principalmente a Perú, Colombia y Chile ver Figura 21. Por el lado de las importaciones, en el 2020 el sector disminuyó en un 16% el uso de estos productos del extranjero, siendo China, Colombia y Perú los principales países de origen. Según (Corporación Financiera Nacional, 2021) el sector de fabricación de productos de plástico en el año 2020, reportó una disminución del 8% en sus ingresos por ventas y exportaciones.

## Figura 21

*Países de destino de exportaciones 2020.*



*Nota.* Tomado de (Corporación Financiera Nacional, 2021).

En la Tabla 2, se recopiló de las fuentes de información más relevantes y actuales de las empresas nacionales e internacionales y más representativas considerando el PIB.

## Tabla 2

*PIB de países productores de plástico año 2021.*

PIB de países productores de plástico 2020	
Ecuador	0,47%
EE.UU.	2,30%
China	4,50%
Alemania	3,62%
Francia	1,61%

*Nota.* Tomado de (Plastic Europe, 2021).

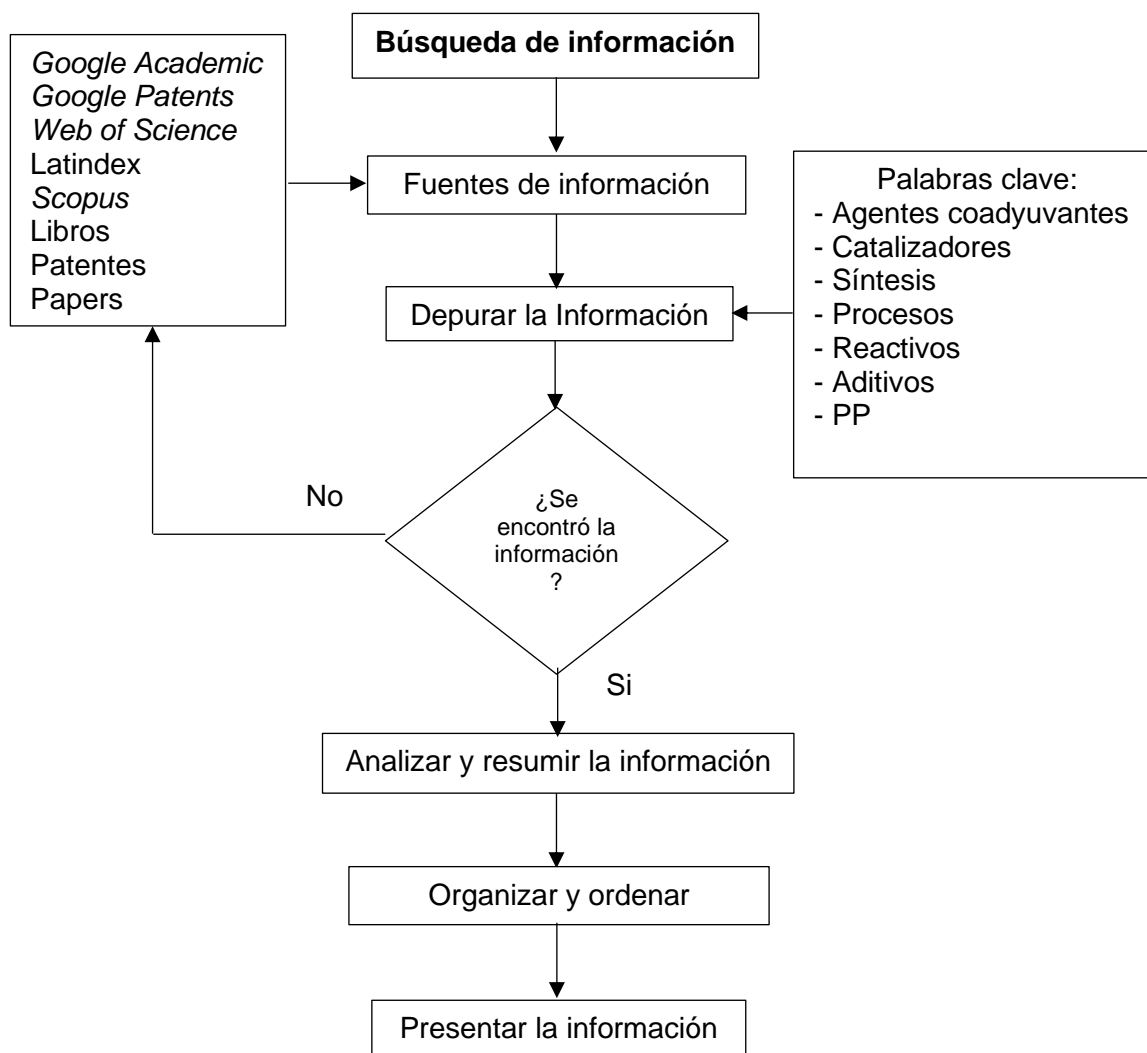
### Capítulo III

#### Metodología

#### Revisión del estado del arte de los reactivos, catalizadores, agentes coadyuvantes y aditivos a utilizarse en la síntesis del polímero en cuestión

Para efectuar el desarrollo de la investigación, se realizó una revisión bibliográfica con el fin de obtener fuentes de información relevantes a partir de artículos científicos, libros, manuales, revistas, publicaciones, de fuentes bibliográficas relevantes y confiables de páginas certificadas disponibles en la web relacionados al tema de estudio.

Diagrama de flujo para realizar la búsqueda general de información.



La búsqueda y compilación de información se logró por medio de trabajos investigativos, patentes y proyectos disponibles en el repositorio de la biblioteca virtual de la Universidad de las Fuerzas Armadas - ESPE y motores de búsqueda como: *Google Academic*, *Google Patents*, *Web of Science*, *Scopus* y *Latindex* para contrastar información referente a la producción del PP en la industria.

### ***Elaboración de una lista de bibliografía referente al polímero PP***

La realización de la lista de contenido bibliográfico se estructuró con respecto a información importante sobre el polímero PP, donde constan datos relacionados a los procesos, tecnologías, reactores, reactivos, catalizadores, agentes coadyuvantes y aditivos a utilizarse en la síntesis del polímero PP. Para lograr este propósito, se emplearon referencias tomadas de libros, manuales, artículos, patentes y revistas científicas. Para la selección de las revistas (Seventh Sense Research Group & International Journal of Applied Chemistry, 2022), se consideró el sitio web ya que el mismo presentan indexaciones, algunos ejemplos se pueden visualizar en la Figura 22.

**Figura 22**

*Ejemplos de Indexaciones de revistas científicas.*



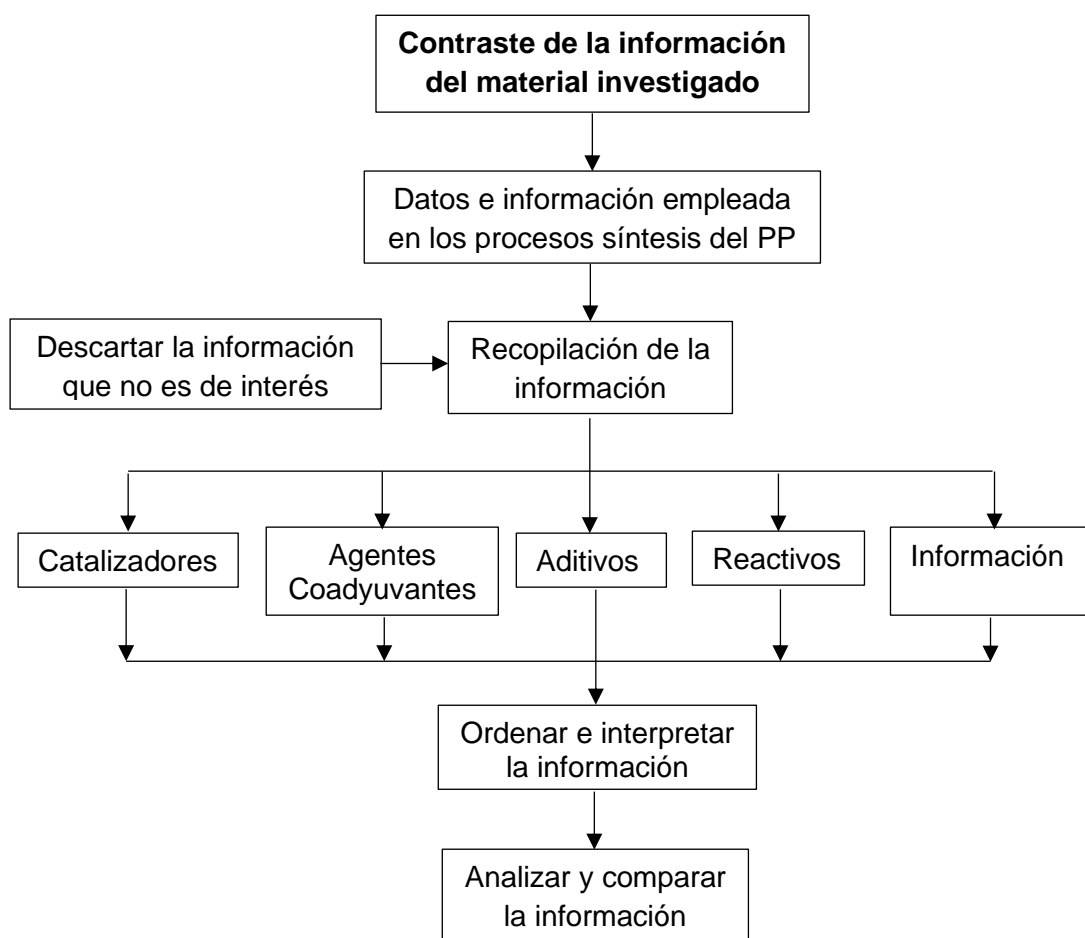
*Nota.* Tomado de (Seventh Sense Research Group & International Journal of Applied Chemistry, 2022).



### **Comparación de la información con artículos científicos**

Para efectuar la comparación de la información se realizó el reporte de datos recabados de distintas fuentes bibliográficas. Los datos encontrados se abordaron y organizaron estratégicamente para poder contrastar los datos técnicos, tecnológicos, disponibilidad, versatilidad y economía de los diferentes procesos de producción empleados para la obtención del PP.

Diagrama de flujo para realizar el contraste de información.



El reporte de datos inicia con la recopilación de la información seleccionada de las fuentes bibliográficas de los diferentes procesos para obtención del PP, se lleva a cabo por la división de subtemas generales hasta llegar a un detalle minucioso de la información. En la primera actividad se realizó un filtro de información que no es de interés con respecto a los

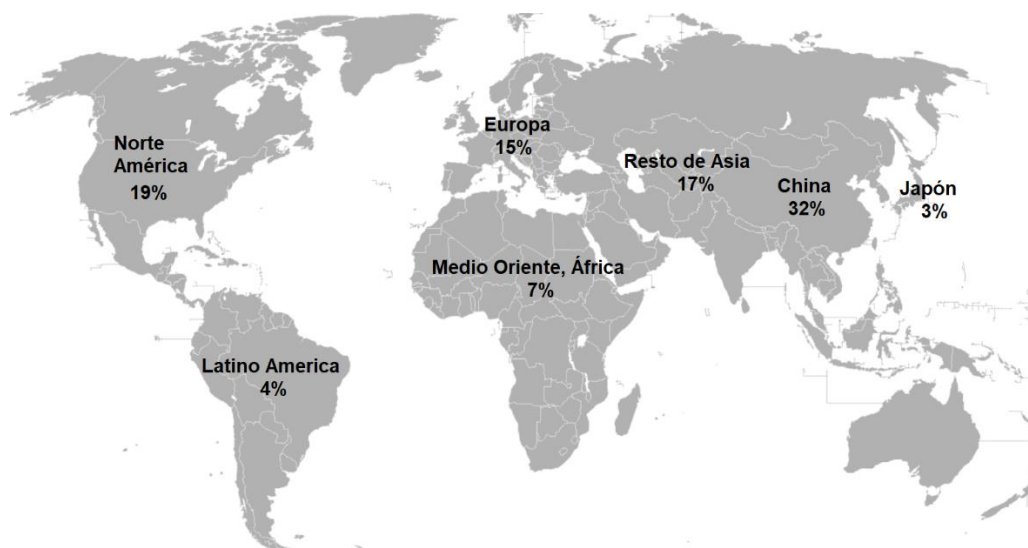
principales procesos, tecnologías, catalizadores, agentes coadyuvantes y aditivos empleados para síntesis del PP, seguidamente se ordenó la información relevante para la posterior interpretación y análisis de los contenidos planteados en el desarrollo del trabajo.

De tal forma, se emitió un criterio de valor con el fin de estipular y determinar las condiciones y el proceso más adecuado con el objetivo de evaluar la viabilidad del proceso y determinar de forma alterna si existe diferencia entre los cambios de conversiones y rendimientos, los cuales cuentan con una sustentación documentada bibliográficamente.

### ***Contraste de la información obtenida con lo reportado por las industrias nacionales e internacionales***

#### **Figura 23**

*Distribución global de producción de plásticos.*



*Nota.* Tomado de (Plastic Europe, 2021).

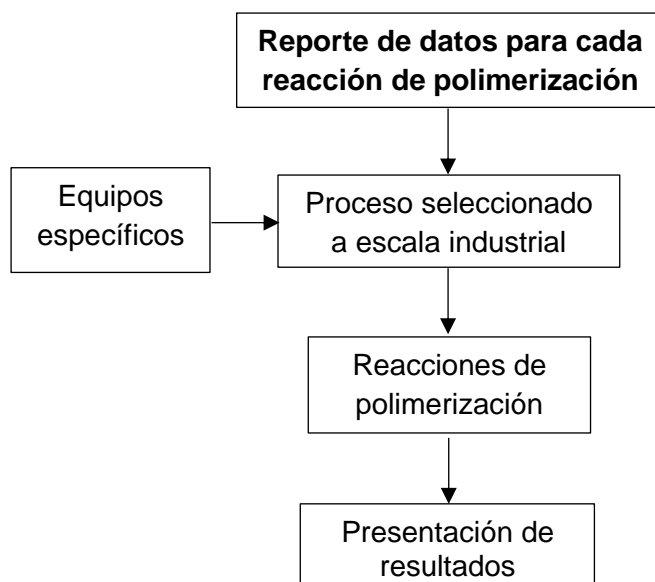
Para lograr contrastar la situación actual de Ecuador con respecto al uso y fabricación del polímero PP en comparación con el ámbito internacional, se investigaron datos estadísticos referentes a la industria química productora de plásticos en el mercado global, esta indagación se enfocó en encontrar referencias de gigantes industrializados como China, Norte América,

Europa, Resto de Asia, Medio Oriente, África, Japón, Latino América ver Figura 23, donde se encuentran las empresas de mayor volumen de producción de polímeros. Para esta comparación se consideró la tecnología y procesos de las diferentes empresas con mayor experiencia y disponibilidad en el mercado y de producción industrializada de polímeros.

### **Reporte de los datos obtenidos para cada reacción de polimerización**

La información se presentará de forma secuencial y ordenada mediante tablas. En cuanto a el proceso seleccionado a escala industrial se verán reflejados en diagramas de flujo y tablas las principales reacciones del proceso, por otra parte, en caso de ser necesario se especificar el tipo de maquinaria o equipos esenciales. En cuanto a la representación de ecuaciones y modelos matemáticos, se mostrarán de forma sucesiva con su respectiva numeración. Cada reacción de polimerización se presentará en tablas de datos.

Diagrama de flujo del reporte de datos obtenidos.



### **Elaboración de tablas de síntesis estequiométrica para cada tipo de polímero**

Para elaborar las tablas de síntesis estequiométricas se desarrolló una tabla tomando datos de distintas fuentes bibliográficas como patentes, artículos científicos, libros de ejemplos

de acuerdo con la metodología de manera generalizada y se añadió parámetros específicos de información relevante de acuerdo al polímero comercial PP, para lo cual se agrupo y determino las variaciones existentes significativas para cada reacción de polimerización del PP basándose en el proceso seleccionado para producción del PP.

***Elaboración de una tabla formato***

**Figura 24**

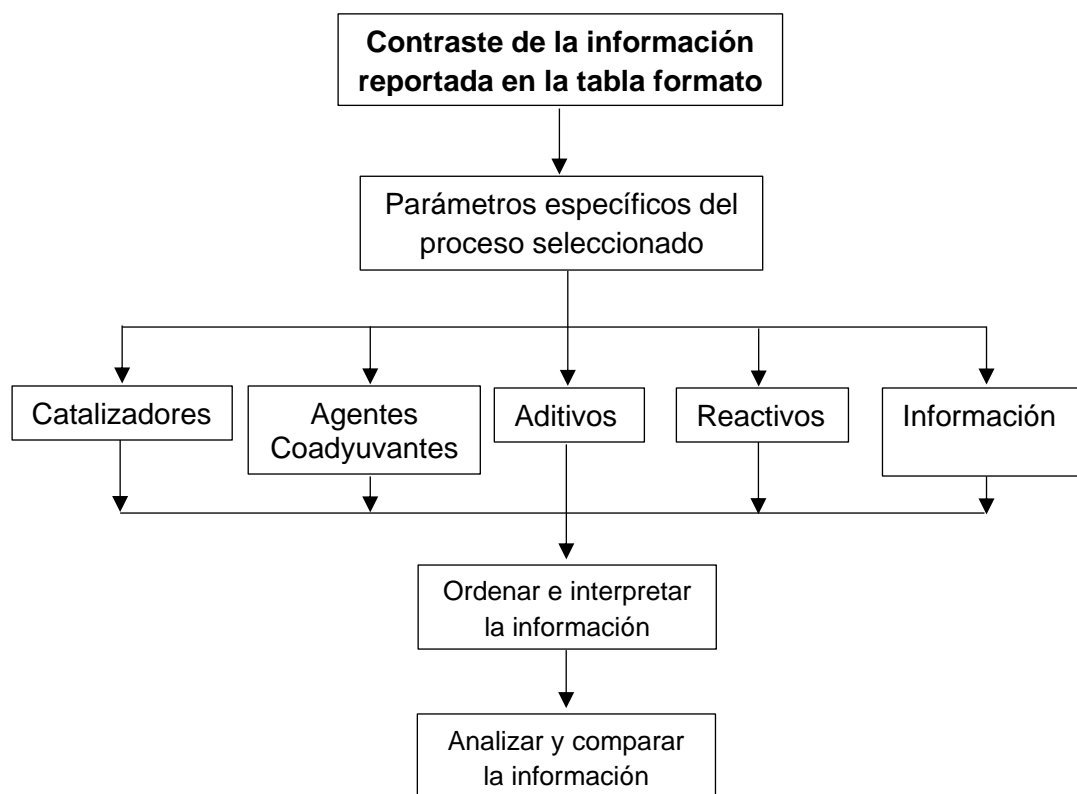
*Tabla formato.*

	<b><i>Producto 1</i></b>	<b><i>Producto 2</i></b>	<b><i>Producto 3</i></b>
Tipo de			
Catalizador			
Alquilo/ donante			
Relación molar alquilo donante			
Temperatura [°C]			
Tiempo de residencia [h]			
Densidad [g/cc]			
Estequiometria			
Cantidad de moles [kmol/s]			
Reactivo limitante			
Reactivo en exceso			
Equipos			
Condiciones			

### **Contraste de la información reportada en las fuentes bibliográficas**

De acuerdo con los parámetros especificados en la tabla formato se comparó con la información reportada, a través de las fuentes bibliográficas según tenemos el tipo de catalizador en condiciones tales que el catalizador utilizado fue un catalizador idóneo para cada reacción de polimerización, el solvente se seleccionó según la tecnología del catalizador, en la Figura 25, se indica un ejemplo de la presentación de disolventes industriales para PP, y para la temperatura la relación molar se determinó mediante la relación entre el número de moles de una sustancia con respecto al número de moles de otra sustancia empleado en el proceso.

Diagrama de flujo del contraste de la información de la tabla formato.



La temperatura se determinó mediante un punto de referencia el cual se midió en las escalas de temperatura actuales como: Kelvin, Celsius, Fahrenheit y Rankine, para escalas de temperatura inusuales como: Réaumur, Delisle, Newton y Leiden se realizó la transformación a

escalas de temperatura actuales y el tiempo en el que se desarrolló la reacción se mide en unidades de segundos, minutos u horas.

### **Figura 25**

*Presentaciones de disolventes para síntesis del PP.*

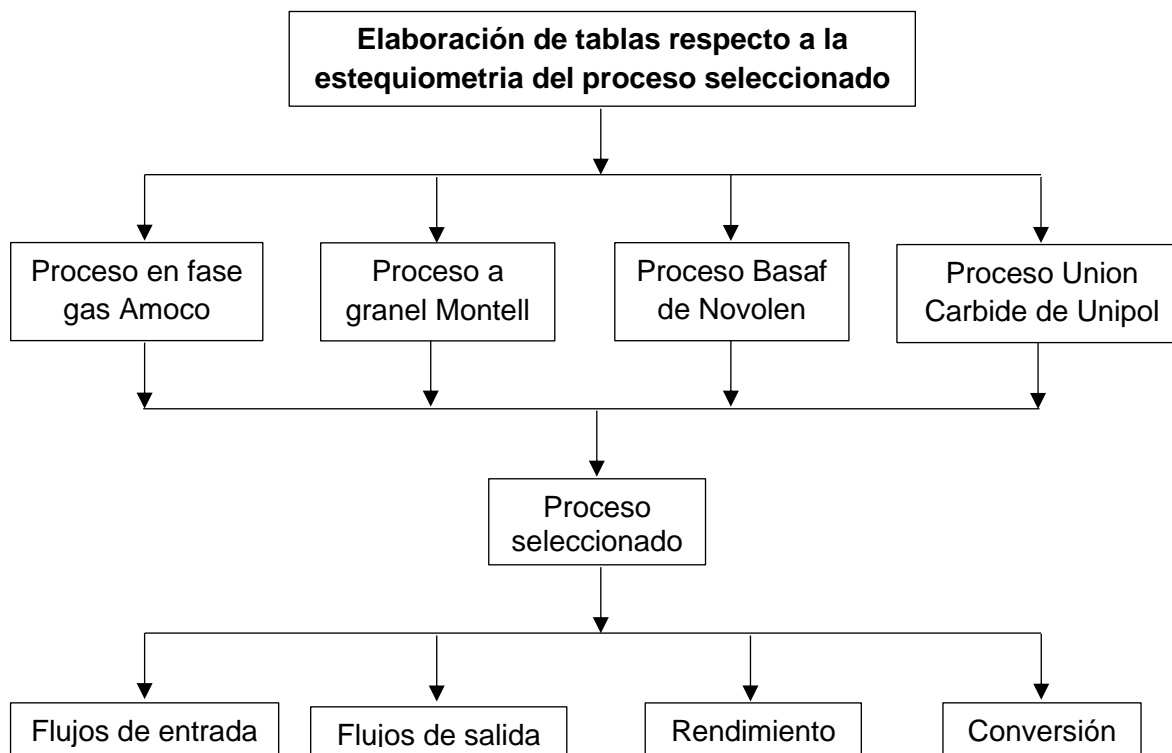


*Nota.* Tomado de (Inquimicol, 2022).

### ***Elaboración de tablas con respecto a la estequiometría del proceso industrial seleccionado para cada reacción de polimerización***

Con respecto a la estequiometría de la reacción, se obtuvo la cantidad de moles del balance de masa, que se determinó en función a la producción objetivo establecida para un año producción del producto deseado; el reactivo limitante (RL) se lo identifico como el compuesto que se consume en su totalidad y viceversa el reactivo en exceso (RE), el rendimiento de una reacción se calculó con la cantidad de producto que se alcanzó cuando reaccionó todo el RL, la conversión se determinó mediante la cantidad de un reactivo convertido con respecto a la cantidad alimentada y durante la elaboración del polímero comercial PP.

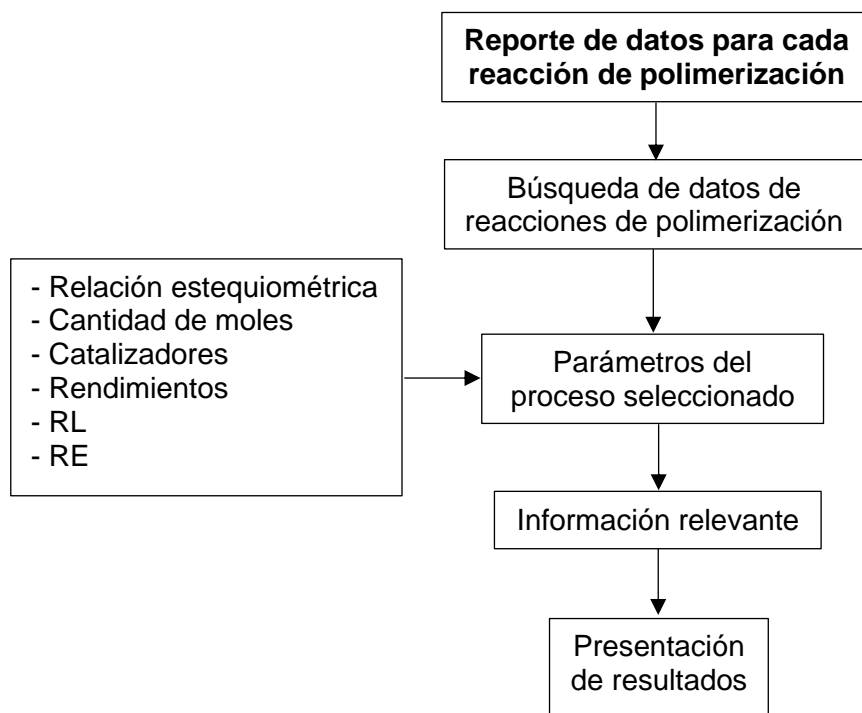
Diagrama de flujo para elaborar las tablas de datos estequiométricos.



### ***Reporte de los datos obtenidos para cada reacción de polimerización***

Se plasmo los datos recopilados del proceso seleccionado de forma sistemática mediante tablas acerca de los parámetros utilizados durante la producción del polímero, de acuerdo con la revisión bibliográfica se representó mediante gráficos, ecuaciones y diagramas de flujo. Donde se indica la reacción estequiométrica, cantidad de moles, catalizadores, RL y RE, rendimientos y los equipos utilizados para la elaboración del polímero.

Diagrama de flujo de datos para cada reacción de polimerización.

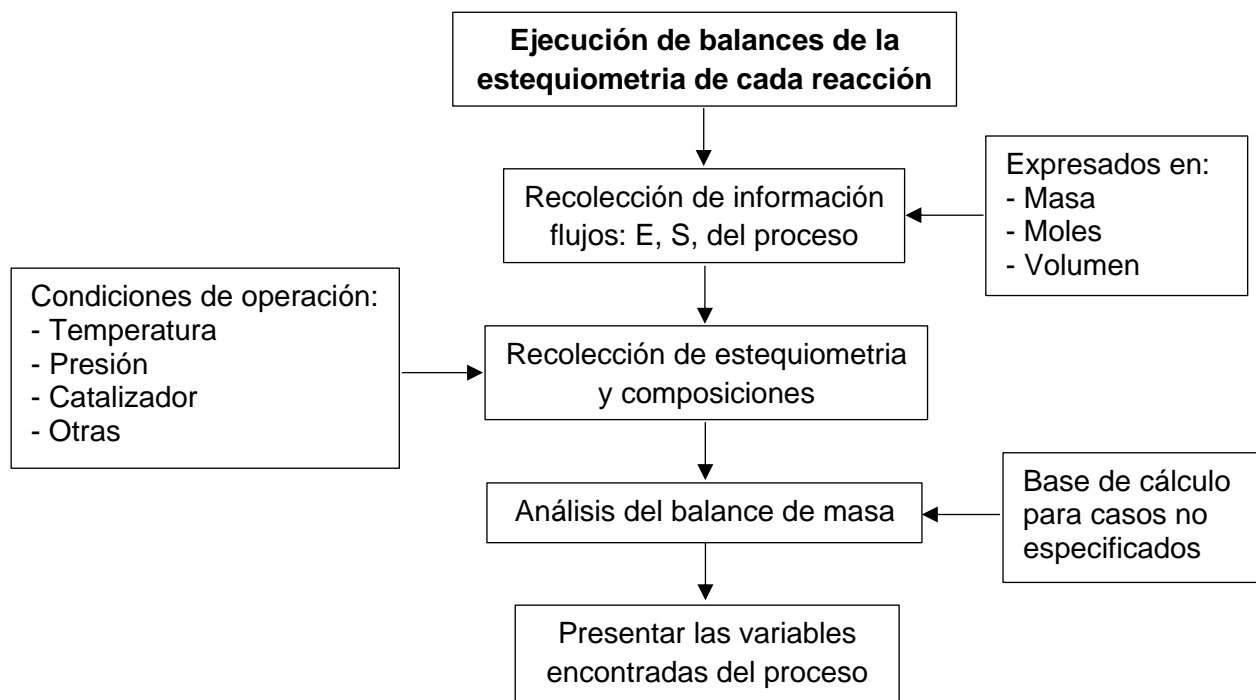


### Ejecución de balances de masa estructurando la estequiometría propia de cada reacción

Para la ejecución de los balances de masa se realizó una secuencia de pasos en donde se tomó en cuenta cada uno de los componentes que intervinieron en las diferentes etapas del proceso de polimerización; tomando en consideración el cumplimiento de la ley de conservación de la materia la cual postula que “la materia no se crea ni se destruye solo se transforma”, para los balances de masa se consideró una base de cálculo en función al objetivo de producción establecido inicialmente expresado en tn/año.



Diagrama de flujo de la ejecución de balances de masa.



Para el desarrollo de los cálculos, fue indispensable recolectar información de las cantidades o flujos, tanto de entrada como de salida que intervienen en el proceso, los cuales pueden estar expresados en cantidades de: masa, moles o en volumen. Así como también la estequiometría propia de cada reacción, las composiciones de las mezclas y condiciones de operación como: presión, temperatura, tipo de catalizador, entre otros. Para el caso en donde no se especificó la cantidad de reactivos que ingresa al proceso, se seleccionó una base de cálculo en unidades másicas o molares, sobre la cual se realizó todo en análisis del balance de masa para encontrar las diferentes variables del proceso (Himmelblau, 1997).

La estequiometría de cada reacción se planteó mediante el análisis del número de moles o moléculas de los reactivos y productos que participaron en la reacción química de la obtención del polímero; teniendo en cuenta términos como RL, RE, coeficiente y cociente estequiométricos.

Los procesos de polimerización se efectuaron bajo el análisis de balance de masa con reacción química, la ecuación que rige a este balance esta dado por: entrada del componente – salida del componente + generación neta del componente – consumo neto del componente = acumulación del componente.

$$E - S + G - C = A$$

### Diagrama de flujo del balance de masa general (caja negra).



En la mayoría de los procesos donde intervienen reacciones químicas se producen productos no deseados, los términos rendimiento y selectividad describen el grado de predominancia de la reacción deseada sobre reacciones secundarias. En el diagrama de flujo se puede observar de una manera general el empleo y uso de una caja negra para minimizar la complejidad de los procesos, todo esto con el fin de obtener corrientes de entrada y salida más sencillos y poder realizar el análisis completo del balance de masa en el proceso de polimerización del PP.

### ***Búsqueda de la reacción química de elaboración de la polimerización para el polímero PP***

La búsqueda y reporte de todas las reacciones químicas inmiscuidas en el proceso de polimerización del polímero PP, se realizaron en función del proceso seleccionado y de sus vías fabricación por las diferentes patentes comerciales; además se emplearon referencias tomadas de libros, manuales, trabajos investigativos, informes, artículos y revistas científicas. Como material de apoyo se recurrió al uso de plataformas virtuales como *Reaxys* y *Scifinder* ver Figura 26, las cuales son herramientas que nos facilitaron la búsqueda de estructuras,

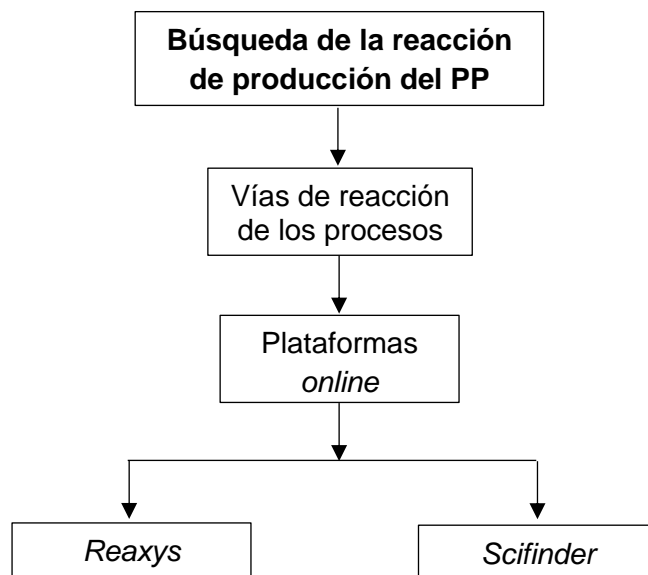
compuestos, propiedades, sustancias y reacciones químicas de los diferentes procesos de polimerización.

### Figura 26

*Plataformas online para elaboración de reacciones de polimerización.*



Diagrama de flujo para la búsqueda reacciones de polimerización.

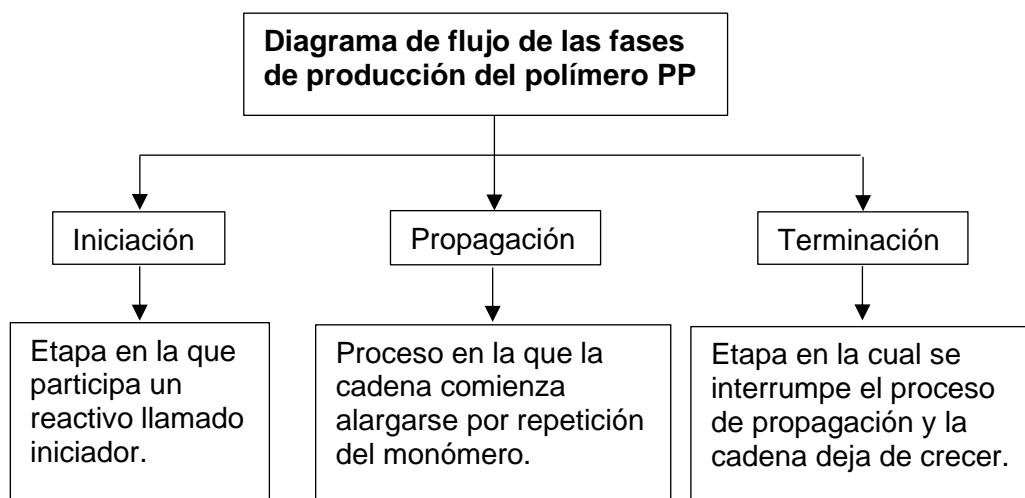


### ***Elaboración de un diagrama de acuerdo con el proceso de polimerización del compuesto del PP***

De acuerdo con la investigación bibliográfica correspondiente a las vías de fabricación del polímero PP reportadas por las diferentes patentes comerciales, se procedió a la elaboración de un diagrama completo del proceso; teniendo en cuenta las diversas transformaciones químicas que ocurren en las diferentes etapas a lo largo del proceso de

polimerización, donde se detallaron las condiciones iniciales, finales y todas las variables correspondientes a cada proceso reportado bibliográficamente.

Diagrama de flujo del proceso de producción del polímero PP.

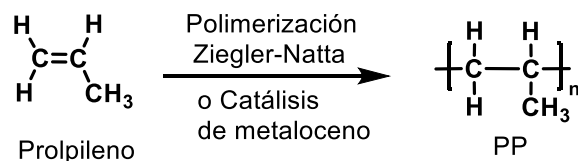


### **Reporte de las condiciones específicas del PP**

A manera de tablas individuales, gráficos, reacciones, esquemas adaptados de patentes, libros, manuales, trabajos investigativos, informes, artículos y revistas científicas se hizo el reporte de las condiciones específicas para la síntesis del PP. En la Figura 27 se indica un mecanismo de reacción general del PP, tomando en cuenta que el proceso se desarrolló de forma industrial, del proceso seleccionado que emplean diferentes reactores y equipos para la producción del PP.

### **Figura 27**

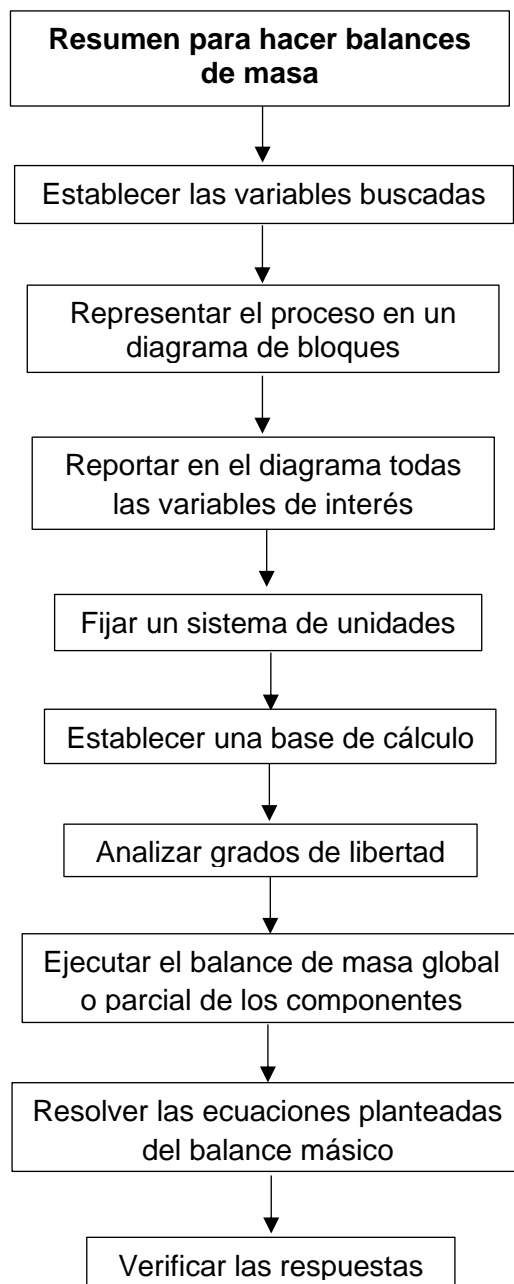
*Reacción general de polimerización del PP.*



*Nota.* Tomado de (Amaya et al., 2018).

### ***Ejecución de los cálculos del balance global del proceso***

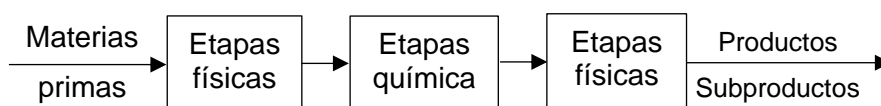
Diagrama de flujo para hacer un balance de masa.



Para el cálculo del balance global se consideraron factores del proceso desde sus condiciones iniciales como: masa, flujo y estequiometría, para describir la transformación química que ocurren en las diversas etapas, durante la formación del polímero PP, y describir

todo aquello que no forme parte de la producción final como subproductos y productos de purga. Se pueden realizar diferentes balances en un proceso como: balance de masa total, balance para cada reactivo, balance para cada producto y balance para cada átomo que interviene en la reacción, el proceso estándar para realizar el balance masico, el resumen para realizar el balance másico. A continuación, se resume los cambios de las materias primas de un balance de masa con reacción química.

Diagrama de flujo de los cambios de la materia en un balance de masa con reaccion química.



Ejemplo de un balance de masa: Unidad desetanizadora.

En esta unidad se produce la separación completa de las corrientes de etileno, de propileno, propano provenientes de la refinería, para realizar el balance de masa se considera una capacidad anual teórica de 200.000 toneladas del PP, que es un promedio de la producción mundial, El resultado final se puede ver en la Figura 28 del balance de masa de la unidad desetanizadora (Amaya et al., 2018).

$$F_1 = F_6 + F_3$$

$$F_1 X_{C_2F_1} = F_6 X_{C_2F_6} + F_3 X_{C_2F_3}$$

Como la composición de la corriente  $F_6$  (fondo de la columna) en etileno es 0, puede calcularse fácilmente el valor de la corriente de cabeza ( $F_3$ ).

$$F_1 X_{C_2F_1} = F_3 X_{C_2F_3}$$

$$F_3 = F_1 \frac{X_{C_2F_1}}{X_{C_2F_3}} = 274.409,00 \frac{\text{tn}}{\text{año}} \frac{0.05}{1}$$

$$F_3 = 13.720,45 \frac{\text{tn}}{\text{año}}$$

Por el balance global del equipo se puede determinar el flujo de corriente de carbono 3 y su composición final.

$$F_6 = F_1 - F_3 = (274409,00 - 13720,45) \frac{\text{tn}}{\text{año}}$$

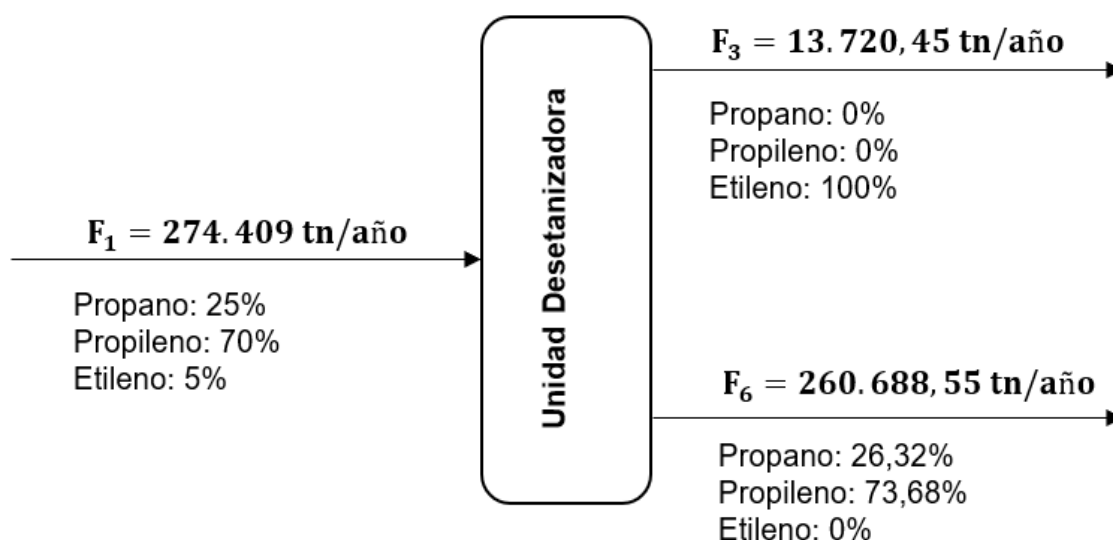
$$F_6 = 260688,55 \frac{\text{tn}}{\text{año}}$$

$$X_{C_3H_4F_6} = \frac{X_{C_3H_4F_6} F_1}{F_6} = \frac{0,7274409 \frac{\text{tn}}{\text{año}}}{260688,55 \frac{\text{tn}}{\text{año}}}$$

$$X_{C_3H_4F_6} = 73,68\%$$

**Figura 28**

*Balance de masa: Unidad desetanizadora.*



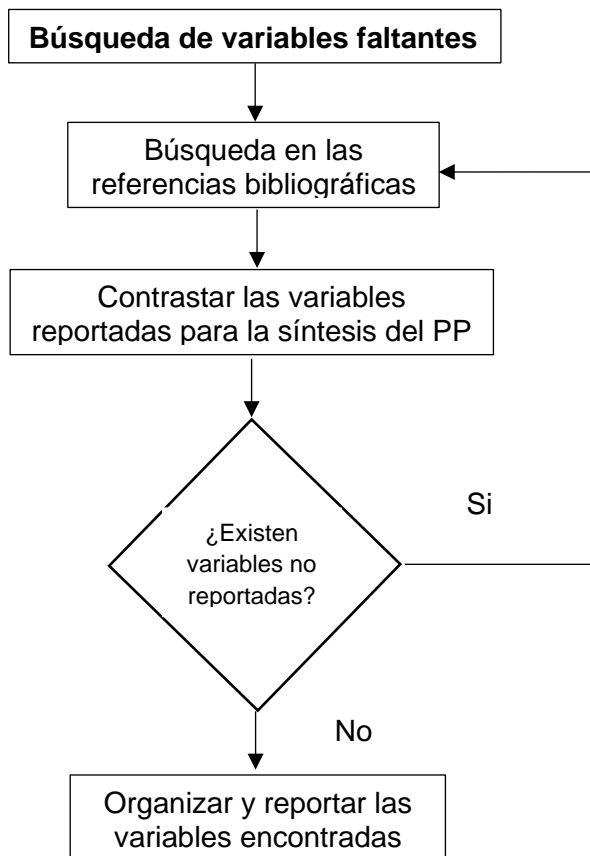
***Búsqueda de todas las variables faltantes para completar el proceso***

Para realizar la búsqueda de las variables faltantes iniciamos contrastando las variables reportadas en la fabricación del polímero por las diferentes patentes comerciales, se comparó las condiciones que no se encuentran presentes en los demás procesos y se elaboró una lista de variables o condiciones ampliamente usadas y otras poco comunes.

Se busco las variables que utilizan los diferentes autores como: tipo de catalizador, relación molar, flujo de entrada y salida, estequiometria, conversiones, temperatura, presión,

tiempo, rendimientos, entre otras. cuyas variables son independientes de cada proceso y pueden o no estar presentes en las diferentes fuentes de obtención de la información.

Diagrama de flujo de las variables faltantes.



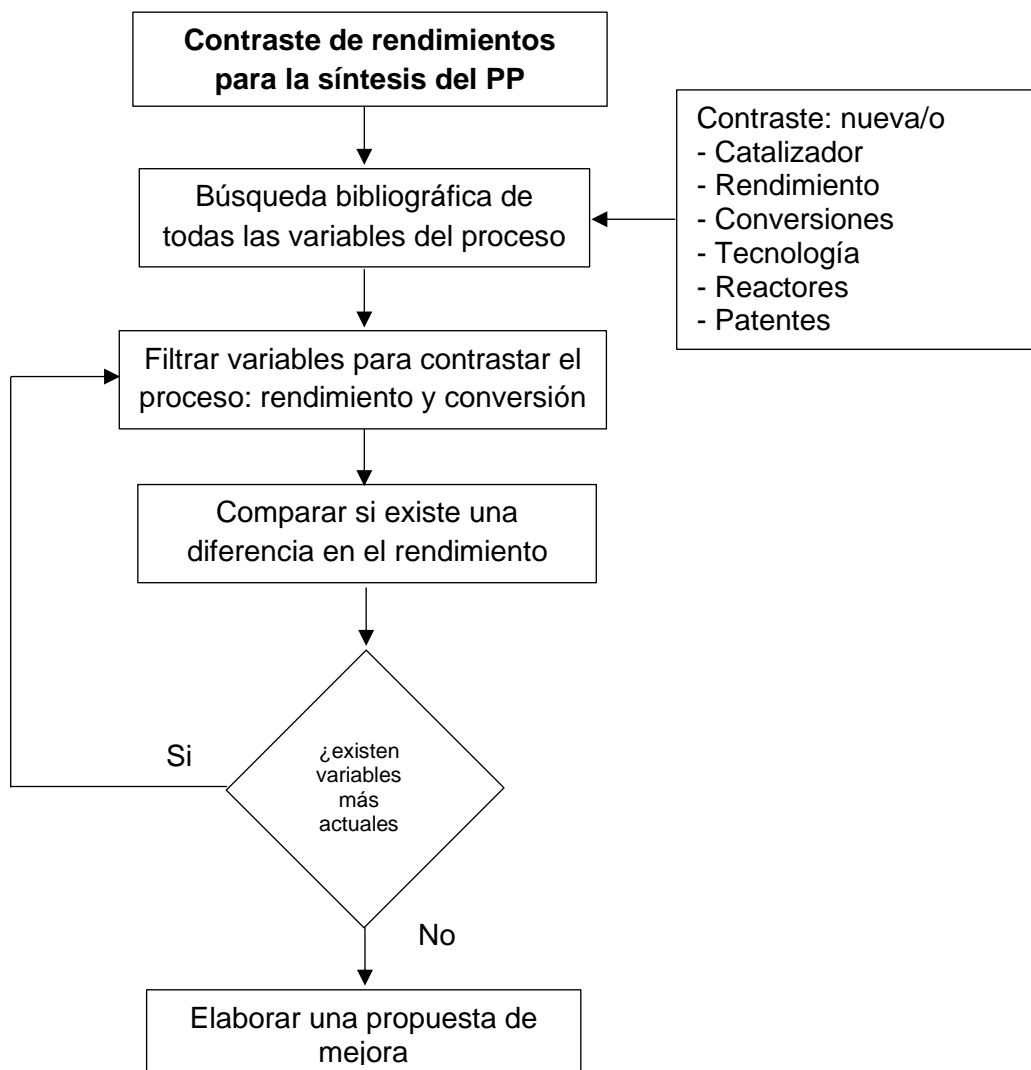
### ***Contraste de rendimientos del polímero con respecto a las variables reportadas y propuestas***

Una vez unificadas las variables tanto las reportadas como las propuestas por patentes, tecnologías o fuentes bibliográficas importantes de todo aquello que generó el mejor rendimiento y conversión se comparó con las iniciales, después de esto se incluyó las variables más actuales o nuevas tecnologías, las cuales pueden producir mayores condiciones de conversión y rendimientos, para hacer una propuesta y mejorar el proceso, con el propósito de obtener un polímero con mejores propiedades y características disminuyendo los procesos de manufactura, costes de mantenimiento y aumentando el tiempo de actividad mejorando la



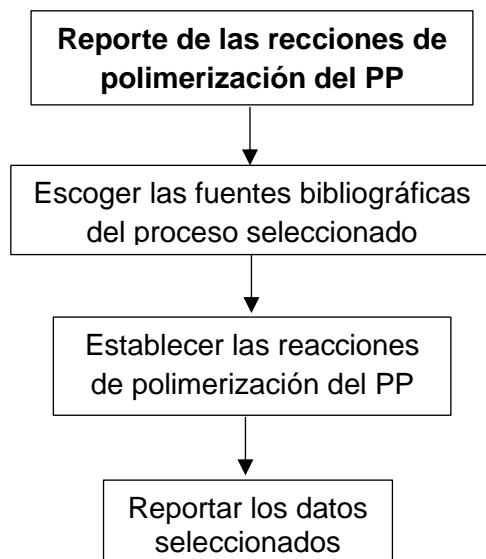
productividad en el proceso, al final se realizó el reporte de los rendimientos mediante tablas de los datos obtenidos para cada reacción de polimerización.

Diagrama de flujo para determinar diferencias entre los cambios de rendimientos del proceso.



### **Reporte de los datos obtenidos para cada reacción de polimerización**

Diagrama de flujo del reporte de datos obtenidos.



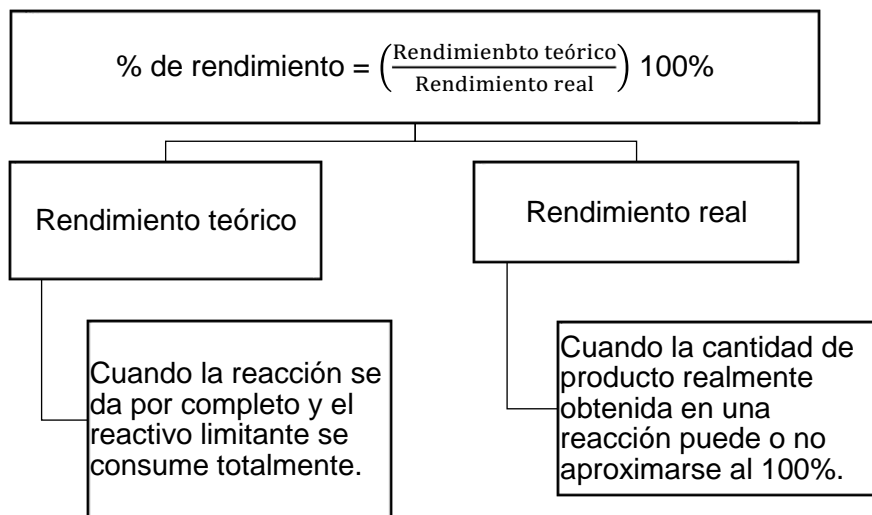
En base a la ruta del proceso seleccionado se presentará la información de las reacciones empleadas para sintetizar el polímero en cuestión de forma secuencial y ordenada. En cuanto a los procesos industrializados se verán reflejados en esquemas y diagramas de flujo, por otra parte, en caso de ser necesario especificar el tipo de maquinaria o equipos esenciales se ilustrarán mediante imágenes. Se presentará la información en tablas de datos para poder contrastar la información reportada de las diferentes fuentes bibliográficas.

### **Contraste de los rendimientos teóricos con los reportados en la literatura**

Para esta sección de la investigación se va a realizar una búsqueda minuciosa para describir la obtención de las conversiones globales del PP dentro de la industria en las diferentes patentes, artículos científicos, libros, manuales y *reviews*, como también la obtención de las conversiones a una escala industrial; con el fin, de contrastar los rendimientos teóricos con los reportados en la literatura. Las conversiones globales, son las que se obtienen hacia el

final del proceso dentro de un reactor, es decir, desde el reactivo en la alimentación fresca hasta la salida del producto final, siendo esta diferente a la conversión en cada etapa.

Diagrama de flujo para el cálculo del rendimiento.

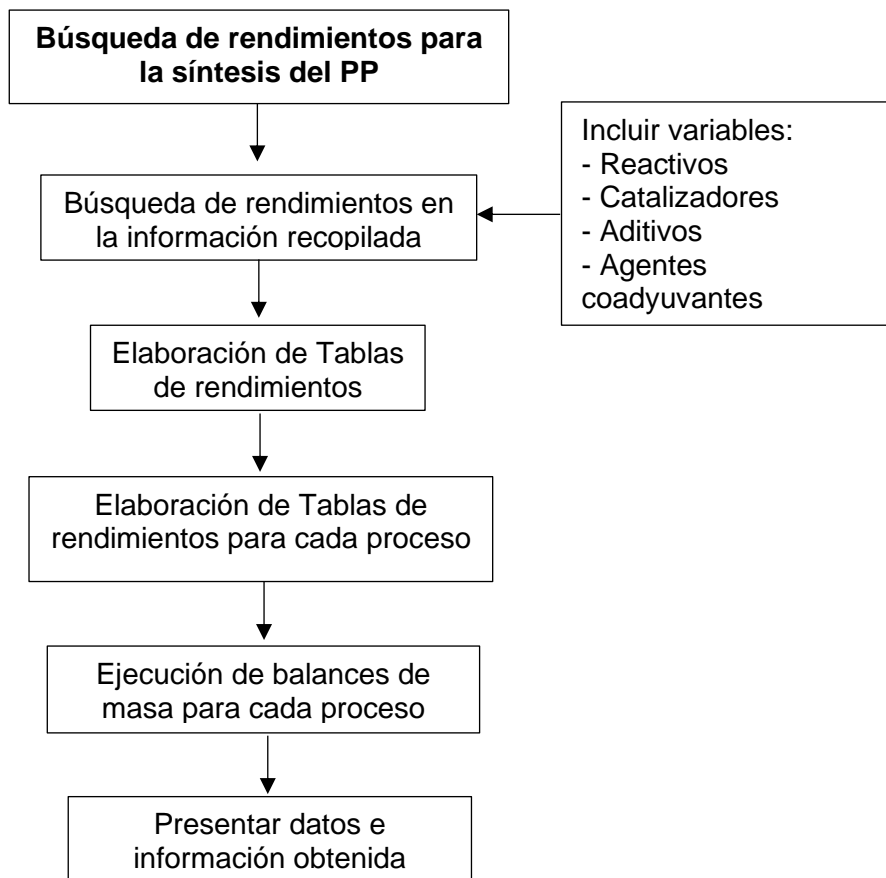


*Nota.* Tomado de (Vogel et al., 1996).

### ***Búsqueda de rendimientos teóricos del polímero en condiciones industriales***

Se realizara una búsqueda específica de toda la información referente al rendimiento del proceso, en base a la información recopilada en condiciones teóricas e industriales revisando el estado del arte de la química incluyendo variables tales como reactivos, catalizadores, agentes coadyuvantes y aditivos a utilizarse en la síntesis del PP, la elaboración de tablas de síntesis estequiométrica para cada tipo de reacción de polimerización encontrada con su respectivo rendimiento y la ejecución de balances de masa mediante la estructuración de la estequiometria propia de cada reacción, con un enfoque en la industria.

Diagrama de flujo de rendimientos reales y teóricos.



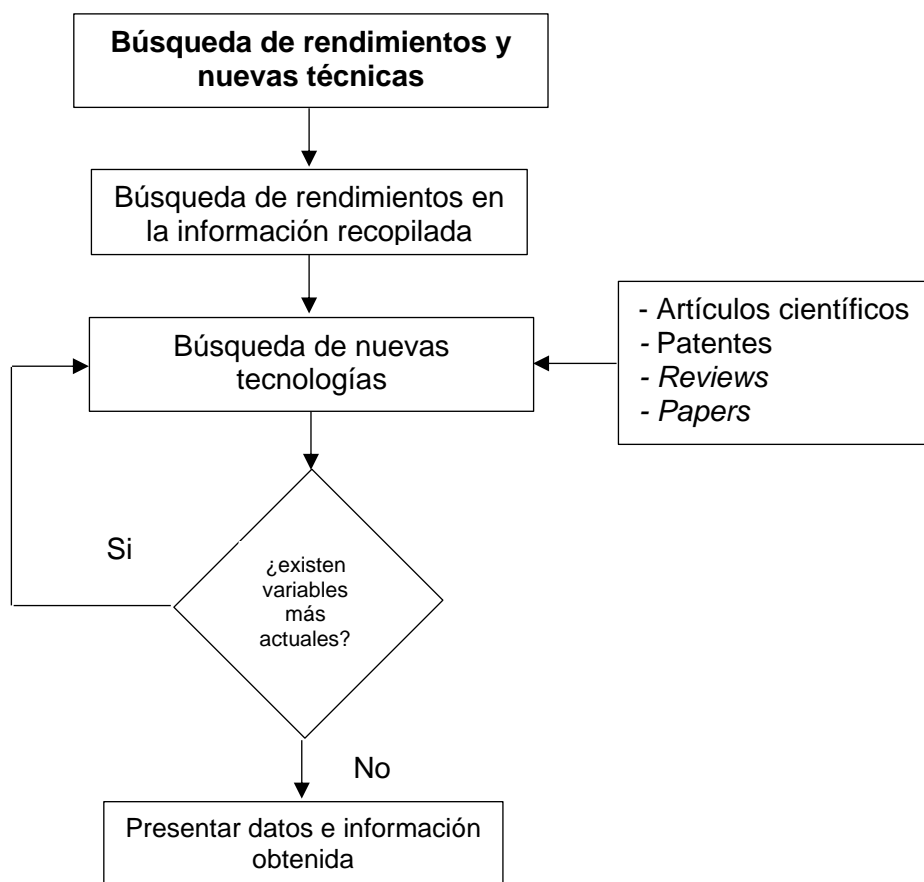
El objetivo del reporte de estos datos es plantear las reacciones de polimerización y relaciones estequiométricas para la obtención del polímero para relacionar y contrastar los datos con los rendimientos y conversiones propias de cada reacción de polimerización del PP, estos datos se los puede obtener en páginas web oficiales de estas industrias empresas o cesionarios respectivos del proceso seleccionado para la síntesis del polímero comercial PP.

***Reporte de las condiciones de los rendimientos en cuanto a las nuevas técnicas o tecnologías utilizadas en la industria***

Se realizara una búsqueda con un enfoque en la descripción de todos los avances técnicos, tecnológicos o adecuaciones que se han propuesto en patentes, artículos científicos,

libros, reviews de los últimos años para los procesos de obtención del polímero, este apartado tiene como finalidad dar realce a las mejoras alcanzadas en los rendimientos en el transcurso del tiempo desde la primera vez que se obtuvo el polímero hasta la actualidad, con una revisión histórica con realce en los últimos años ver Figura 30.

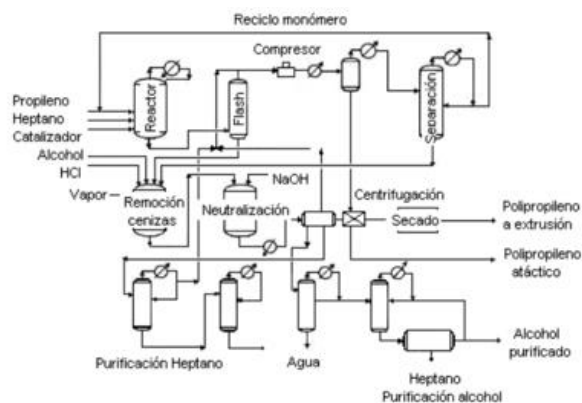
Diagrama de flujo de condiciones de rendimiento y nuevas tecnologías.



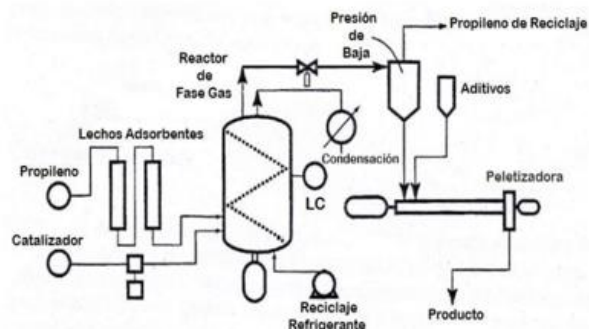
La investigación de los procesos y protocolos que se ha desarrollado para la obtención del polímero, con datos de rendimientos y conversiones, así como de materia prima utilizada y productos obtenidos en dichos procesos dando realce al porcentaje de mejora que se ha ido incrementado con el tiempo, como se indica en la Figura 29.

Figura 29

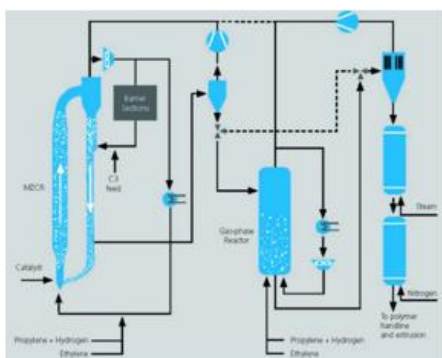
*Evolución de tecnologías para la síntesis del PP.*



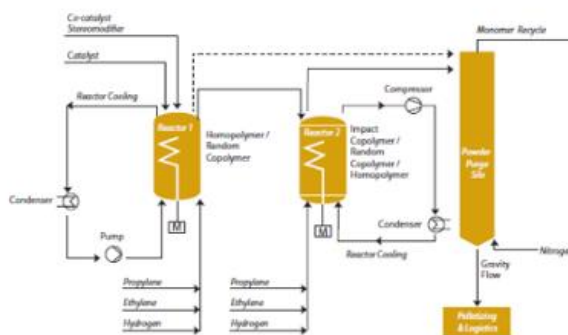
Proceso Montecatini "Slurry" (1957)



Proceso Basf "Novolen" (1960)



Proceso "Slurry" Lyondell Basell (2004)

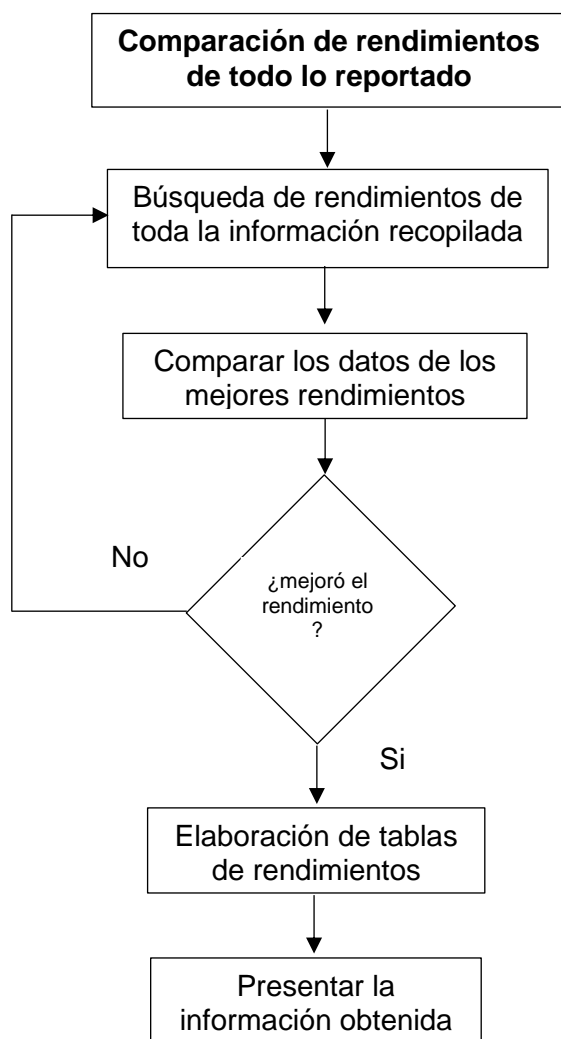


Proceso Basf Lummus technology "Novolen" (2020)

### ***Elaboración de una tabla de comparación entre los rendimientos de todo lo reportado***

Se realizará un reporte mediante tablas de los datos obtenidos para los rendimientos teóricos y reportados en la literatura, con el fin de realizar una comparación de dichos datos para su respectivo análisis y poder contrastar la información de cada proceso tanto en la industria, teóricos y de la forma alterna para los rendimientos del proceso.

Diagrama de flujo para la elaboración de rendimientos.



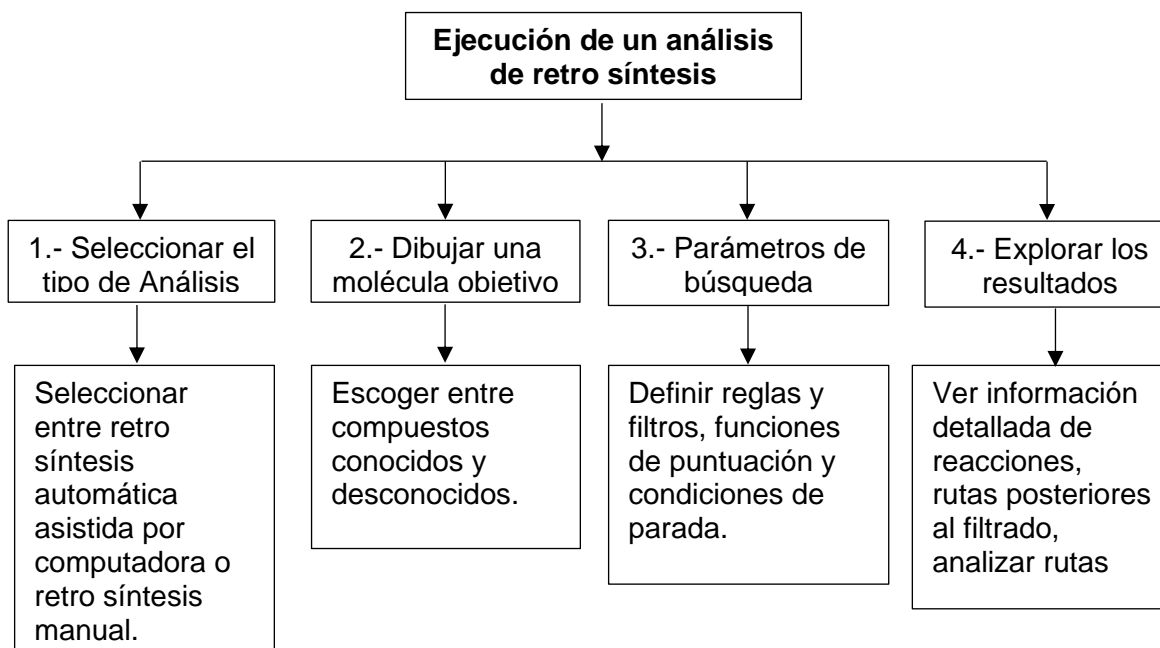
### Ejecución un análisis de retro síntesis online con propósito de comparación

El análisis de retro síntesis es una técnica que utiliza la química computacional en donde un determinado producto final molécula o compuesto, se desglosa obteniendo en una secuencia de estructuras precursoras ordenadas en pasos de reacción a través del algoritmo; este producto final ingresado al algoritmo se descompone recursivamente hasta obtener unidades funcionales básicas cada vez más sencillas (Corey & Cheng, 1995).

El algoritmo gestiona una enorme cantidad de datos basados en la biblioteca y plantillas de reacciones ya conocidas, la síntesis de un producto tendrá una o más de una posible ruta de

síntesis que se presentará en una venta de resultados. El objetivo de un análisis de retro síntesis es la simplificación estructural. Esta técnica ayuda a descubrir diferentes alternativas de síntesis y compararlas siguiendo criterios de sencillez y lógica.

Diagrama de flujo para realizar un análisis de retro síntesis, plataforma: *SciFinder*.



A continuación, se conceptualiza los pasos a seguir, en primera instancia se debe seleccionar la molécula objetivo entre un conjunto de compuestos conocidos y desconocidos, para luego personalizar los parámetros de búsqueda estableciendo diversos factores como pueden ser un precio inicial de las materias primas, condiciones de parada de la reacción, grupos funcionales específicos, materiales de partida conocidos o desconocidos.

Posteriormente a través del algoritmo del programa se filtrará, clasificará y compara las diferentes rutas de síntesis que el programa proponga y según las necesidades requeridas, para cada reactivo, materia prima o molécula que se detallará químicamente para finalmente escoger la ruta de síntesis más idónea y adecuada.



Páginas y plataformas *online* para realizar un análisis de retro síntesis.

Páginas web gratuitas de retro síntesis

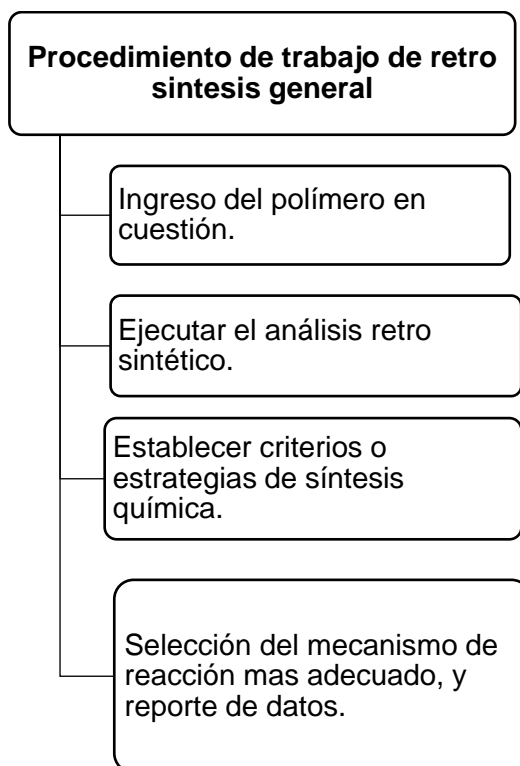
- AiZynthFinder  
Link: <https://bit.ly/3bp8kro>
- IBM RXN for Chemistry  
Link: <https://ibm.co/3QXKLXa>

Páginas web de pago de retro síntesis

- Spaya.ai  
Link: <https://iktos.ai/spaya/>
- Reaxys Predictive Retrosynthesis  
Link: <https://bit.ly/3QSHulx>
- Synthia Retrosynthesis Software  
Link: <https://bit.ly/3QXL6Jq>
- Icsynth  
Link: <https://bit.ly/3y1PFtB>
- SciFinder  
Link: <https://bit.ly/3QX7thE>

**Reporte del producto final**

Diagrama de flujo del análisis de retro síntesis.

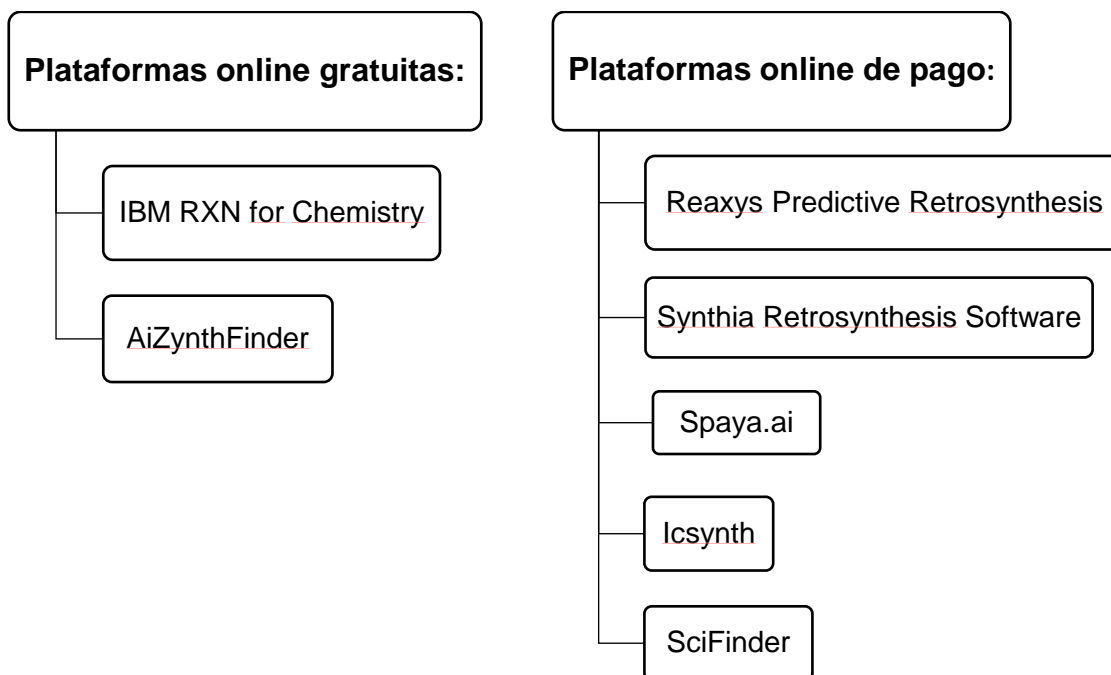


Una vez fijado el polímero correspondiente se obtendrá una o diferentes rutas de síntesis, los pasos a seguir ordenadamente para realizar un análisis de retro síntesis para sintetizar dicho producto final, con los pasos de reacción consecutivos para el acoplamiento de las unidades funcionalizadas y activas estos pasos de reacción se emplearán para la generación del polímero deseado considerando criterios o estrategias de síntesis química los que se reportaran mediante tablas, esquemas o diagramas.

### ***Búsqueda de una plataforma con el fin de realizar una retro síntesis del producto final***

A continuación, se puede visualizar una lista de programas online de plataformas y programas que permiten realizar un análisis de retro síntesis tanto de pago como gratuitos.

Lista de programas y plataformas *online* disponibles para realizar un análisis de retro síntesis.



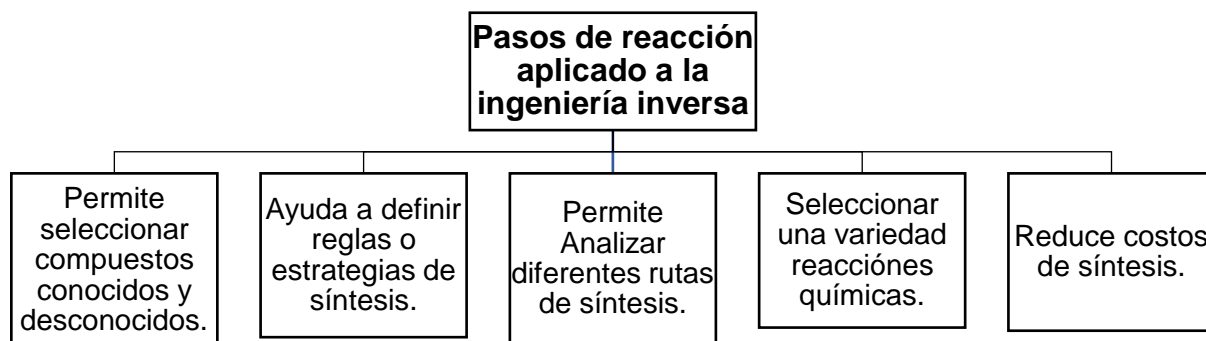
## ***Interpretar las reacciones químicas y los pasos de reacción mediante la ingeniería***

### ***inversa***

Las diferentes alternativas de reacciones químicas obtenidas a través de la ingeniería inversa, permiten compararlas entre si tomando en cuenta criterios de costos, disponibilidad de materias primas o versatilidad de las unidades funcionales básicas que permitan aprovecharlas por completo en los pasos de reacción consecutivos, recirculando o purgando las materias primas o desechos los mismos que se podrán purificar o pre purificar durante el proceso de síntesis; estas reacciones químicas también se podrán modificar o simplificar estructuralmente.

Las diferentes alternativas de las rutas de síntesis de reacción química se escogerán bajo diversos criterios que puedan significar una mejor y más simplificada ruta de síntesis para la obtención del polímero, a partir de las unidades fundamentales o monómeros que reaccionen en los pasos consecutivos, como por ejemplo las reacciones *tandem* o también conocidas como efecto cascada o efecto domino se podrían aprovechar planificando la construcción de estructuras, a partir de materiales y reactivos accesibles que se adapten a las necesidades de la estrategia de síntesis propuesta para obtener el producto deseado o polímero en cuestión como se puede ver su importancia.

Diagrama de flujo aplicado a la ingeniería inversa, para los respectivos pasos de reacción del análisis de retro síntesis.



***Reporte de los datos obtenidos para cada reacción de polimerización***

En base a la ruta seleccionada se presentará toda la información de los pasos de reacción química empleadas en el análisis de retro síntesis del polímero en cuestión, de forma secuencial y ordenada con el propósito de comparación.

## Capítulo IV

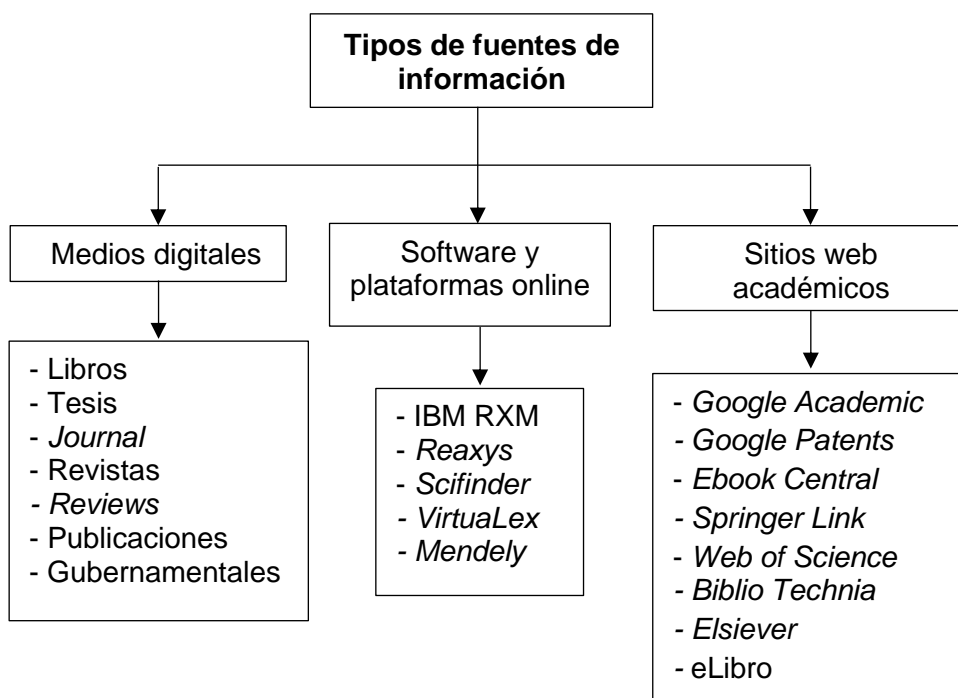
### Resultados y discusión

#### Revisión del estado del arte de los reactivos, catalizadores, agentes coadyuvantes y aditivos a utilizarse en la síntesis del polímero PP

Para el desarrollo de la revisión del estado del arte de la química los procesos, tecnologías, reactivos, catalizadores, agentes coadyuvantes y aditivos se realizó un trabajo investigativo minucioso, en donde se recopiló la información referente a la producción del PP.

Como primera actividad se encontraron las fuentes de información bibliográficas más importantes, relevantes y representativas de carácter general con respecto a los polímeros para la comprensión de las estructuras, propiedades físicas, químicas mecánicas y ópticas, para después analizar puntualmente toda la información y datos referentes a la producción del polímero comercial PP, los principales proceso y tecnologías existentes.

Diagrama de flujo de las principales fuentes de información empleadas.



Revisar las Tablas 3,4,5 y 6; en donde se reportó los reactivos, catalizadores, agentes coadyuvantes y aditivos utilizados para la síntesis del polímero comercial PP, para la revisión del estado del arte de la química, las mismas que se escogieron por ser consideradas como las más relevantes e importantes, se emplearon libros, manuales, artículos, revistas científicas, patentes, sitios web académicos más importantes de las fuentes bibliográficas encontradas.

### ***Elaboración de una lista de bibliografía referente al polímero PP***

Para el desarrollo del trabajo investigativo y la elaboración de la lista bibliográfica referente al polímero PP, se recopiló toda la información relacionada con la producción del PP. Se realizó una búsqueda en las fuentes bibliográficas la información y a los datos referentes a los principales procesos de producción del PP, seguidamente se investigó la información relacionada con los reactivos, catalizadores, agentes coadyuvantes, aditivos, disolventes y patentes que se emplean para la síntesis del polímero comercial PP.

En la Tabla 3, se recopiló las fuentes de información más relevantes de los principales catalizadores de tipo Ziegler-Natta, Metalloceno, empleado en los diferentes procesos de síntesis del polímero comercial PP.

**Tabla 3**

*Revisión de fuentes de información referente al tipo de catalizador.*

<b>Revisión de fuentes bibliográficas relevantes de la síntesis del polímero comercial PP</b>	<b>Catalizador</b>
<b>Para PP (isotáctico), catalizador (Ziegler-Natta)</b>	
(Cornejo, 2018).	Dicloruro de magnesio BgCl <sub>2</sub> activado (Montedison, 1970)
(Maier & Calafut, 1998).	TiCl <sub>3</sub> (Hermans – Henriouille, 1973). MgCl <sub>2</sub> (Giovanni et al 1978).

Revisión de fuentes bibliográficas relevantes de la síntesis del polímero comercial PP	Catalizador
(Cornejo, 2018).	TiCl <sub>4</sub> /di-éter/MgCl <sub>2</sub> +AlR <sub>3</sub> Metaloceno [CP <sub>2</sub> MX <sub>2</sub> ]/MAO activado e ionizado, 1999. Succinato (unión succinato: C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ) 2000 Polimetilaluminoxano (CH <sub>3</sub> AlO) <i>n</i>

En la Tabla 4, se reportan las patentes más importantes para la síntesis del polímero comercial PP ya que estas patentes continuamente se van innovando tecnológicamente por lo que permite evaluar la viabilidad de proceso conforme nuevos avances e investigaciones.

**Tabla 4**

*Revisión de fuentes de información, patentes de catalizador metaloceno.*

Patente	Asignatario actual	N.º de patente
(Ohtaki et al., 2011).	Japan Polypropylene Corp.	US7906599B2 Caducidad ajustada: 2027-04-17
(Marin & Razavi, 2008).	Fina Technology Inc	US7470759B2 Caducidad ajustada: 2026-08-23
(Schottek et al., 2007)	Novolen Technology Holdings, C.V.	US7285608B2 Caducidad ajustada: 2024-07-16
(Voskoboynikov et al., 2006)	ExxonMobil Patentes químicas Inc.	US7868197B2 Caducidad ajustada: 2028-09-05
(Yamaguchi et al., 2007).	Mitsui productos químicos Inc Mitsuri Chemicals Inc.	US20100069588A1 Caducidad ajustada: 2028-01-20
(Sita, Lawrencehang, 2008).	Universidad de Maryland en College Park	US20110028654A1 Caducidad ajustada: 2028-11-10

Patente	Asignatario actual	N.º de patente
(Gebhart et al., 2008)	Novolen Technology Holdings, C.V.	US7459506B2 Caducidad ajustada: 2024-10-12

En la Tabla 5, se reportó las fuentes de información más relevantes de los datos más importantes que interviene en el proceso de síntesis del polímero comercial PP, considerando los fijadores y activadores del catalizador, en primera estancia estos son imprescindibles para el empleo del catalizador respectivo que interviene en el proceso para la síntesis de polipropileno isotáctico (i-PP) que emplea catalizadores (Ziegler Natta), polipropileno sindiotáctico (s-PP) que emplea catalizadores metaloceno; que se producen mayoritariamente y en menor cantidad el polipropileno atáctico (a-PP).

**Tabla 5**

*Revisión de fuentes de información referente a los fijadores y activadores.*

Revisión de fuentes bibliográficas relevantes de la síntesis del polímero comercial PP	Fijadores y activadores
Para i-PP	
(Maier & Calafut, 1998).	Trietilaluminio $C_6H_{15}Al$ . Éster de ácido benzoico y Metil-p-toluato. Alquilftalatos y Alcoxisilanos
Para s-PP	
(Maier & Calafut, 1998).	Cloruro de titanocendio y Trimetilaluminio (Wilkinson G., Ficher E.). Fijador en polvo: $SiO_2$ , $Al_2O_3$ , o $MgCl_2$



En la Tabla 6, se recopiló las fuentes de información más relevantes de libros, manuales, revistas, papers más relevantes para el proceso de síntesis del polímero comercial PP, considerando los aditivos como antioxidantes primarios y secundarios que se emplean para estabilizar y evitar la degradación oxidativa del PP; limpiadores ácidos empleados para neutralizar los residuos ácidos del catalizador; desactivadoras metálicos empleados para desactivar los residuos metálicos del catalizador; estabilizadores de la luz (el PP es fotoactivo) empleados para estabilizar el PP ya que se deteriora en presencia de la luz solar.

Los descomponedores de peróxido son empleados para evitar la descomposición de los peróxidos y evitar la degradación foto oxidativa del PP; limpiadores de radicales libres utilizados para inhibir la oxidación térmica que reaccionan con los radicales libres en la formulación del PP, reduciéndolos a productos estables y no reactivos; retardantes de la llama bromados ya que el PP es uno de los plásticos más difíciles de hacer ignífugo y agentes coadyuvantes empleados para eliminar los residuos ácidos del catalizador.

Los colorantes conformados por tintes y pigmentos, los pigmentos inorgánicos son más estables térmicamente y más opacos, y los orgánicos son más brillantes fuertes y transparentes, aditivos que se añaden para mejorar y modificar sus propiedades físicas y mecánicas que interviene en el proceso de síntesis del PP.

### **Tabla 6**

*Revisión de fuentes de información relevante en la producción del PP.*

<b>Revisión de fuentes bibliográficas relevantes de la síntesis del polímero comercial PP</b>	<b>Agente químico empleado</b>
Antioxidantes primarios	
(Maier & Calafut, 1998).	OH (fénico impedido) o NH (amina aromática secundaria).

Revisión de fuentes bibliográficas relevantes de la síntesis del polímero comercial PP	Agente químico empleado
	Hidroxitolueno butilado (2,6di-t-butil-4-metilfenol o BHT). Tiobisfenoles, 2,6-Bis-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol (Ashland Chemical). $\alpha$ -tocoferol (ATP o vitamina E). Aminas aromáticas secundarias.
Antioxidantes secundarios	
(Maier & Calafut, 1998).	Fosfitos y los tioésteres. Tris(2,4-di-tert-butilfenil) fosfito (Ciba-Geigy). Bis[2,4bis(1,1-dimetiletil)-6-metilfenil] éster etílico (Ciba-Geigy).
Limpiadores ácidos	
(Maier & Calafut, 1998).	El estearato de calcio y de zinc. Zeolitas, los óxidos de calcio y de zinc y las sales metálicas del ácido láctico o benzoico
Desactivadores metálicos	
(Maier & Calafut, 1998).	Moléculas orgánicas, heteroátomos (N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , S, P) y/o grupos funcionales hidroxilo, carboxilo o carbamida. N,N'dibenzaloxalyldihydrazide
Estabilizadores de la luz (absorbentes UV)	
(Maier & Calafut, 1998).	Benzofenona, los benzotriazoles, los ésteres de arilo y las Formamidinas.

Revisión de fuentes bibliográficas relevantes de la síntesis del polímero comercial PP	Agente químico empleado
	2-hidroxi-4-octoxibenzofenona. 2-(2H-Benzotriazol-2-il)-4,6bis(1-metil-1-feniletil) fenol. 2-(5-cloro-2Hbenzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol
Apagadores	
(Maier & Calafut, 1998).	[2,2'-tiobis(4octilfenolato)]-n-butilamina de níquel (II). Sales de níquel de tiocarbamato y complejos de níquel con posfonatos de fenol alquilados
Descomponedores de peróxido	
(Maier & Calafut, 1998).	La tetrametil piperidina
Limpiadores de radicales libres	
(Maier & Calafut, 1998).	Sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinilo) (Tinuvin 770) Ciba-Geigy Polímero de succinato de dimetilo con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinetanol (Tinuvin 622) Ciba-Geigy
Retardantes de llama bromados	
(Maier & Calafut, 1998).	Óxido de decabromodifenilo Etilenbistetrabromoftalimida. Etilenbisdibrom. Etilenbisdibromonorborenadecarboximida
Disolventes	

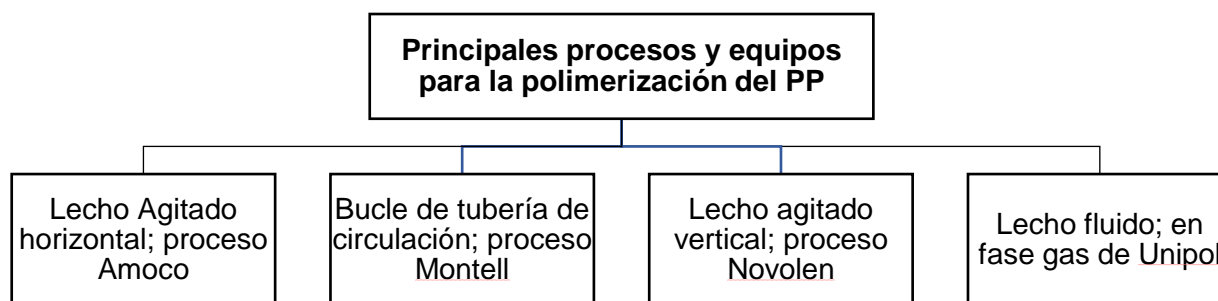
Revisión de fuentes bibliográficas relevantes de la síntesis del polímero comercial PP	Agente químico empleado
(Uah, 2022).	Hidrocarburos, acetato de isoamilo
Agentes coadyuvantes	
(Maier & Calafut, 1998).	Compuestos de fósforo trivalente y los antiácidos (estearato de calcio y estearato de zinc)
Colorantes	
(Maier & Calafut, 1998).	Los tintes son compuestos orgánicos. Los pigmentos pueden ser compuestos orgánicos o inorgánicos, Azul de ftalilo, el dióxido de titanio (rutilo) y el negro de humo (negro de horno) eran menos eficaces. Óxidos, sulfuros, cromatos y otros complejos basados en metales pesados como Cd, Zn, Ti, Pb y Mo (inorgánicos)
Aditivos	
(Maier & Calafut, 1998).	Pentano (C <sub>5</sub> — todos los isómeros), n-hexano (C <sub>6</sub> isómero), n-heptano (C <sub>7</sub> isómero). α-metil styreno Benceno, Xyleno (todos los isómeros)

### **Contraste de la información con artículos científicos**

Se realizó un reporte de datos recabados de las distintas fuentes bibliográficas. Los datos encontrados se abordaron y organizaron estratégicamente para poder contrastar aspectos entre los diferentes procesos industriales empleados para la de obtención del PP.

Se contrastó y recopiló fuentes de información más relevantes de los proceso más eficientes e importantes existentes para la síntesis del polímero comercial PP considerando los datos más representativos que interviene en el proceso con el objetivo poder seleccionar el más adecuado entre todos los diferentes procesos existentes en la industria del PP.

Diagrama de flujo de los procesos y equipos más importantes para la producción del PP.



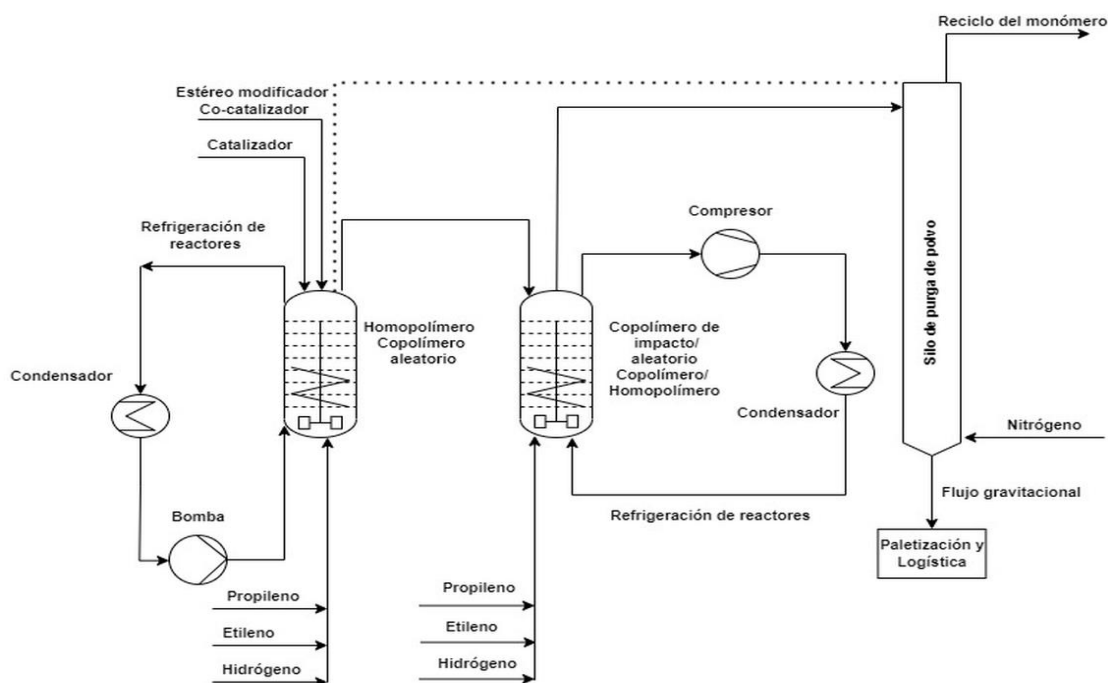
A continuación, se reportan y describen los procesos industriales más importantes y relevantes para la producción del polímero comercial PP, que son los adecuados por tanto los más empleados para la producción del PP, en relación a él volumen de producción, costos, aprovechamiento de recursos, materias primas y tecnología de catalizadores; son utilizados a nivel internacional y reconocidos por las licencias de las empresas manufactureras, en base a las fuentes bibliográficas reportadas.

Cabe señalar que para la síntesis del polímero comercial PP, los diferentes procesos de síntesis del PP inician con materias primas de partida preferentemente provenientes de las

refinerías por motivos de minimizar costos, específicamente el propileno, etileno que son un subproducto del cracking catalítico proveniente de una planta de refinación del petróleo, las materias primas y agentes químicos restantes como el hidrogeno, nitrógeno, catalizador y demás agentes químicos se obtendrán aprovechando el abastecimiento de la planta o por cualquier otro medio.

### Figura 30

*Lecho agitado vertical proceso Novolen.*



*Nota.* Tomado de (Amaya et al., 2018).

El Proceso Novolen se puede ver en la Figura 30, este proceso utiliza dos reactores verticales de fase gas. Los homopolímeros y copolímeros *random* son manufacturados en uno o dos reactores en cascada, según la capacidad deseada y el tipo de productos. Los copolímeros de impacto requieren dos reactores en series: en el primer reactor, se polimerizan homopolímeros y copolímeros *random*; en el segundo reactor, se agrega la fase elastomérica polimerizando una mezcla de etileno-propileno (Amaya et al., 2018).

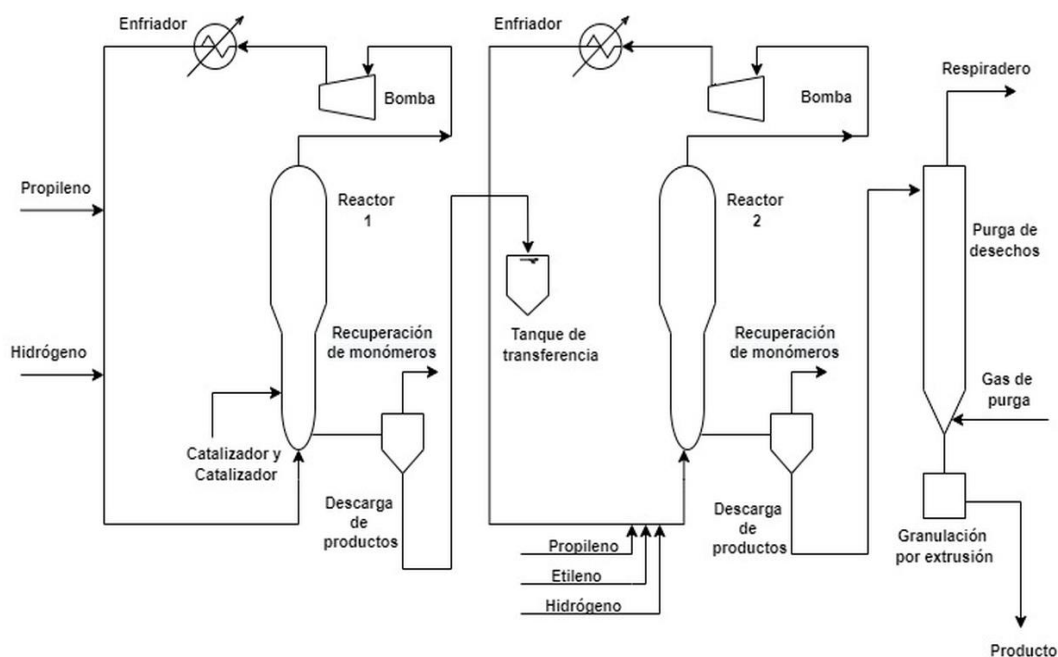
Según (Amaya et al., 2018) el propileno, etileno se alimentan a los reactores. Se utiliza hidrogeno para controlar el peso molecular. Las condiciones de polimerización (temperatura, presión y concentraciones de reactantes) se fijan según el grado de polímero deseado. La reacción es exotérmica y el enfriamiento del reactor se logra a través de un intercambiador de calor, donde el gas de reacción líquido es mezclado con monómero adicional e inyectado en el reactor; la evaporación del líquido en el lecho de polímero provee un máximo de intercambio de calor.

El PP en polvo es descargado del reactor y separado en un tanque de descarga a presión atmosférica. El monómero remanente se separado del polvo se comprime y recicla o se envía a la unidad de olefinas para su recuperación. El gas eliminado del tanque de purga es enviado a un sistema de recuperación; el polvo es transportado a silos para polvo y luego paletizado incorporando una variedad de aditivos (Amaya et al., 2018).

El proceso Unipol se puede ver en la Figura 31, este proceso proceso utiliza dos reactores en serie, un recipiente de descarga del polímero en el que se separa el monómero que no reaccionó y se retorna al proceso, un tanque de purga en el que se incorpora nitrógeno, silos de almacenamiento del polvo del PP y una extrusora.

**Figura 31**

*Lecho fluido en fase gaseosa proceso Unipol.*



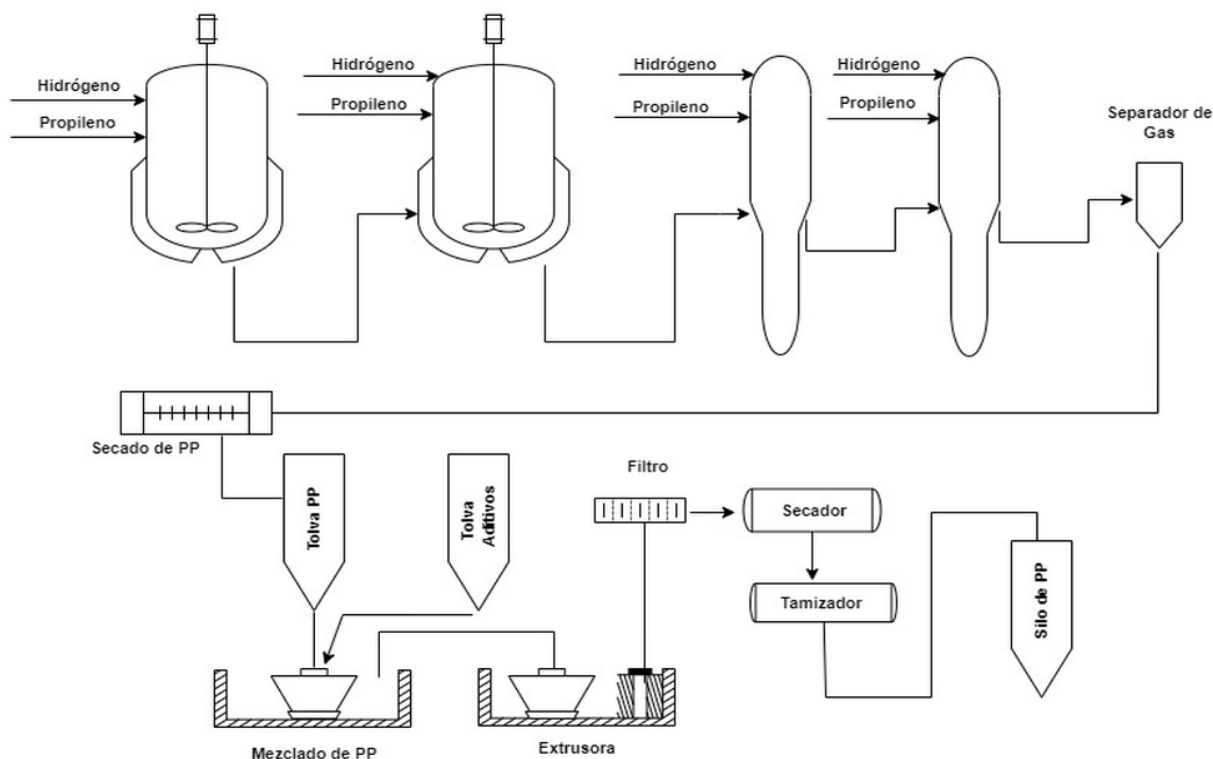
*Nota.* Tomado de (Amaya et al., 2018).

El proceso Hypol se puede ver en la Figura 32, la materia prima y los catalizadores son introducidos continuamente a la sección de reacción dos reactores en fase líquida y dos en fase gaseosa. Según (Amaya et al., 2018) el propileno polimeriza formando polvo de polipropileno, el cual es secado para eliminar el material volátil, mezclado con diferentes aditivos dependiendo de la aplicación y sometido a un proceso de extrusión donde se transforma en gránulos o *pellets*, los cuales son posteriormente transportados a silos de homogeneización. Los gránulos son finalmente ensacados y almacenados para su posterior despacho.



**Figura 32**

*Proceso Hypol de Mitsu.*



*Nota.* Tomado de (Karian, 2003).

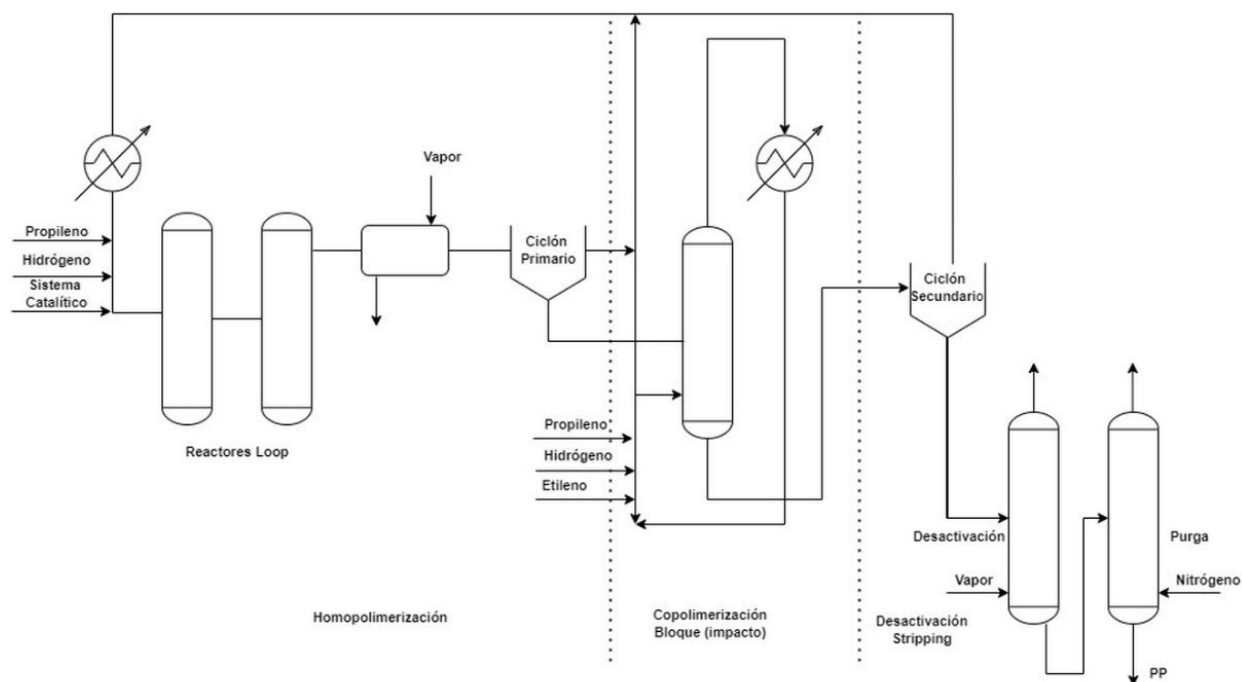
El proceso Spheripol de Basell se ve en la Figura 33, emplea reactores tubulares llenados con propileno líquido para producir homopolímero y copolímero *random* o terpolímero. La operación se lleva a cabo a 70 °C y 4 MPa. El catalizador, el propileno líquido y el hidrógeno son introducidos en forma continua en el reactor tubular. Una mezcla homogénea de esferas de polipropileno circula dentro del reactor tubular. Si se desea producir copolímero *random* o terpolímero, se introducen pequeñas cantidades de etileno y/o 1-buteno en el reactor. El calor de reacción es removido por las camisas de agua de enfriamiento del reactor. El polímero se descarga en forma continua en un ciclón, el propileno remanente del ciclón se recobra, condensa y bombea de vuelta en el reactor tubular (Amaya et al., 2018).

Para producir copolímero de impacto, el polímero del primer reactor es introducido en un reactor de lecho fluido de fase gas que opera en serie con el reactor tubular. El reactor fase gas no se usa cuando se producen homopolímeros o copolímeros random. En este reactor un elastómero (etileno-propileno) formado por la introducción de etileno se polimeriza dentro de la matriz del homopolímero formado en la primera etapa de reacción. La fluidización se mantiene por recirculación de gas de reacción; el calor de reacción se remueve del gas de reciclo por medio de un intercambiador de calor antes de retornar a la parte inferior del reactor de fase gas para mantener la fluidización.

El polímero que se descarga de estos reactores fluye a un separador de baja presión luego a un tanque donde los residuos de catalizador son neutralizados con vapor y monómero disuelto es removido, recobrado y reciclado al sistema de reacción. De estanque, el polímero es descargado a un pequeño secador de lecho fluido con un sistema cerrado de nitrógeno caliente para remover la humedad.

**Figura 33**

*El proceso Spheripol de Basell.*



*Nota.* Tomado de (Karian, 2003)

Se comparó los diferentes procesos y las tecnologías que se implementan en los mismo llegando a la conclusión de que el proceso más adecuado entre las diferentes referencias bibliográficas; se consideró al proceso Novolen del cesionario Novolen Technology Holdings, C.V, principalmente por motivos de costos en relación a él volumen de producción, aprovechamiento de recursos, materias primas y tecnología de catalizadores amigables con el ambiente como el más eficiente y accesible en nuestro sector a diferencia de los otros procesos que son más costosos; la tecnología empleada en el proceso Novolen tiene mayor flexibilidad, simpleza y esta tecnología tiene ya mucha experiencia en el sector en países vecinos como Argentina; se considerando factores relevantes como la economía y operatividad, tomado en cuenta la baja cantidad de equipos y mantenimiento que los mismos requieren se seleccionó como al más viable y adecuado al proceso Novolen el mismo que permite producir distintos

grados del PP, las capacidades técnicas y costos comparables con respecto a las otras tecnologías y proceso de las otras fuentes bibliográficas.

### ***Contraste de la información obtenida con lo reportado por las industrias nacionales e internacionales***

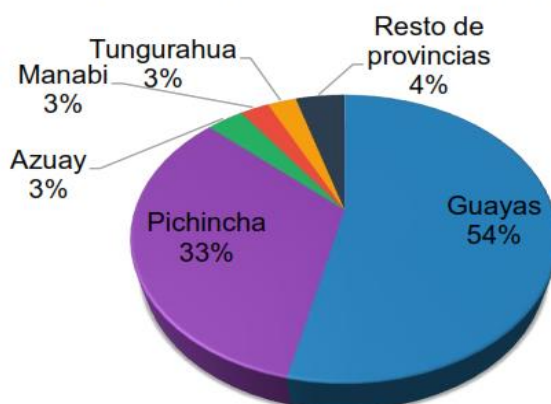
La situación actual de Ecuador con respecto a la fabricación del polímero PP comparado con el ámbito del sector, el resto de Latino America y a nivel internacional no es significativo, debido a que en nuestro país no se produce este polímero comercial a nivel industrial, se investigó los datos estadísticos referentes a la industria química productora de plásticos y del PP en el mercado internacional, del sector y de países vecinos; debido a que en Ecuador todavía no se cuenta con empresas representativas que produzcan a escala industrial el polímero comercial PP.

En la Figura 34, se recopiló de las fuentes de información más relevantes y actuales las empresas nacionales más importantes que se dedican a la producción de plásticos en Ecuador cabe recalcar que la producción del polímero comercial del PP no se produce a nivel industrial.

**Figura 34**

*Empresas Nacionales dedicadas a la producción de plásticos.*

**Participación (%) del # de empresas por provincia**



*Nota.* Tomado de (Corporación Financiera Nacional, 2021).

En la Tabla 7, se recopiló de las fuentes de información más relevantes y actuales en cuanto a la distribución de la producción del PP a nivel de Latino América, de las empresas de países vecinos que producen polímeros y plásticos comerciales incluido el PP a escala industrial.

**Tabla 7**

*Distribución de la producción en Latino América de plásticos.*

<b>Producción de empresas en Latino America del PP</b>				
<b>Empresa</b>	<b>Tecnología</b>	<b>País</b>	<b>Capacidad (Tn/año)</b>	<b>INV Aprox.(\$)</b>
Indelpro	Spheripol	México	240.000	152'904.331,7000
Indelpro	Spherizone	México	350.000	222'985.438,8000
Propilven	Hypol	Venezuela	144.000	91'742.599,0300
Propilco	Spheripol	Colombia	320.000	203'872.442,3000
YPFB (en construcción)	-	Bolivia	250.000	159'275.345,5000
LyondellBasell	Spheripol	España	360.000	229'356.497,6000
Braskem	-	Brasil	350.000	222'985.483,8000
Braskem	-	Brasil	150.000	95'565.207,32000
Suzano	-	Brasil	200.000	127'420.276,4000
NGC	En estudio	Trinidad y Tobago	400.000	254'840.552,9000
Petroken	Lipp	Argentina	180.000	114'678.248,8000
Petroquimica Cuyo	Novolen	Argentina	130.000	82'823.179,6800

*Nota.* Tomado de (Amaya et al., 2018).

La tecnología más notable es la tecnología de Novolen, debido a su simplicidad y bajo costos ya que utiliza pocos equipos y cuenta con varias patentes de catalizadores, agentes coadyuvantes, aditivos, reactores del cesionario Novolen Technology Holdings, C.V. Es versátil y adaptable a nuestro sector; que con respecto otras tecnologías. (Amaya et al., 2018).

La viabilidad o factibilidad económica, se determinará respecto a criterios de valor actual neto (VAN), que dará el valor presente de un determinado número de flujos de caja futuro evaluados a 10 años; y la Tasa Interna de Retorno (TIR), que establece la tasa a la cual se recuperará la inversión. (Amaya et al., 2018)

$$\text{VAN} = \text{Beneficio neto actualizado (BNA)} - \text{Inversión.}$$

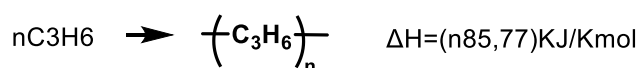
- VAN < 0 el proyecto no es rentable. Cuando la inversión es mayor que el BNA (VAN negativo o menor que 0) significa que no se satisface la r.
- VAN = 0 el proyecto es rentable, porque ya está incorporado ganancia de la r. Cuando el BNA es igual a la inversión (VAN igual a 0) se ha cumplido con la r.
- VAN > 0 el proyecto es rentable. Cuando el BNA es mayor que la inversión (VAN mayor a 0) se ha cumplido con dicha tasa y, además, se ha generado una ganancia o beneficio adicional (Amaya et al., 2018).

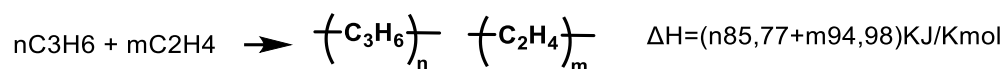
En este proyecto la evaluación económica del proceso con tecnología Novolen según (Amaya et al., 2018), el VAN es de \$ 113'993.200,44; lo que indica que el proceso presentado posee una factibilidad económica.

### **Reporte de los datos obtenidos para cada reacción de polimerización**

La polimerización del PP considerando el proceso Novolen consta de tres grados de polímero, la homopolimerización PPH1 (20%), en donde ocurre la reacción de homopolimerización, copolimerización aleatoria PPC2 (35%) y copolimerización en bloque PPC1 (45%) en donde ocurren las reacciones de copolimerización.

Reacción de Homopolimerización.





En la Tabla 8, se resume los flujos de entrada, salida y los porcentajes de alimentación y salida del reactor de homopolimerización.

**Tabla 8**

*Reacción de homopolimerización.*

	<b>Flujo de entrada (tn/año)</b>	<b>Porcentaje %</b>	<b>Flujo de salida (tn/año)</b>	<b>Porcentaje %</b>
<b>Propano</b>	209,9214	0,1396	0,0000	0,0000
<b>Propileno</b>	149.952,1086	99,7910	45.202,5000	30,3100
<b>Hidrógeno</b>	49,9800	0,0332	14,9133	0,0100
<b>Catalizador</b>	5,1974	0,0034	0,0000	0,0000
<b>Cocatalizador</b>	48,9425	0,0325	0,0000	0,0000
<b>Polipropileno</b>	0,0000	0,0000	103916,5400	69,6800
<b>Total</b>	150.266,1500	100,0000	149.133,9500	100,0000

En la Tabla 9, se resume los flujos de entrada, salida y los porcentajes de alimentación y salida del reactor de copolimerización aleatoria.

**Tabla 9**

*Reacción de copolimerización aleatoria.*

	<b>Flujo de entrada (tn/año)</b>	<b>Porcentaje %</b>	<b>Flujo de salida (tn/año)</b>	<b>Porcentaje %</b>
<b>Propileno</b>	33.270,3934	63,8341	9991,9569	19,3500
<b>Hidrógeno</b>	11,0500	0,0212	5,163802	0,0100
<b>Etileno</b>	8.878,1665	17,0340	8830,1014	17,1000
<b>Cocatalizador</b>	15,4584	0,0296	0,0000	0,0000
<b>Catalizador</b>	1,6416	0,0031	0,0000	0,0000
<b>Polipropileno</b>	9943,3200	19,0777	32.810,798	63,5400
<b>Total</b>	52.120,0300	100,0000	51.638,0200	100,0000

En la Tabla 10, se resume los flujos de entrada, salida y los porcentajes de alimentación y salida del reactor de copolimerización en bloque.

**Tabla 10***Reacción de copolimerización en bloque.*

	<b>Flujo de entrada (tn/año)</b>	<b>Porcentaje %</b>	<b>Flujo de salida (tn/año)</b>	<b>Porcentaje %</b>
<b>Propileno</b>	85.399,0790	70,8811	26.825,9324	22,3800
<b>Hidrógeno</b>	28,4400	0,0236	11,9865	0,0100
<b>Etileno</b>	9.281,2709	7,7034	6.700,4898	5,5900
<b>Cocatalizador</b>	39,9929	0,0331	0,0000	0,0000
<b>Catalizador</b>	4,2470	0,0035	0,0000	0,0000
<b>Polipropileno</b>	25.729,0000	21,3550	86.327,2411	72,0200
<b>Total</b>	120.482,0300	100,0000	119.865,6500	100,0000

**Elaboración de tablas de síntesis estequiométrica para cada tipo de polímero**

Se presentó de forma secuencial y ordenada las tablas de estequiometria con sus respectivas composiciones por especies de las 3 reacciones de polimerización de polipropileno homopolímero, copolímero aleatorio y copolímero en bloque del proceso Novolen a escala industrial.

**Elaboración de la tabla formato**

En la Tabla 11, se puede observar la tabla formato en función a los tres productos de polímero producidos en los tres reactores para producción del PP, con sus respectivas características más relevantes que se llevan a cabo en cada paso de reacción de polimerización: homopolimerización, copolimerización aleatoria y copolimerización en bloque se reportan ordenadamente.



Tabla 11

Tabla formato con las características más importantes del proceso.

	Homopolímero	Copolímero aleatorio	Copolímero en bloque
<b>Tipo de Catalizador</b>	metaloceno	metaloceno	metaloceno
<b>Alquilo/ donante</b>	triethylaluminio (alquilo)/ ciclohexilmetildimetoxisilano (donante)	triethylaluminio (alquilo)/ <u>ciclohexilmetildimetoxisilano (donante)</u>	triethylaluminio (alquilo)/ <u>ciclohexilmetildimetoxisilano (donante)</u>
<b>Relación molar alquilo donante</b>	20:1	20:1	20:1
<b>Temperatura [°C]</b>	70	70	70
<b>Tiempo de residencia [h]</b>	1h	1h	1h
<b>Densidad [g/cc]</b>	0,9000	0,8500	0,8000
<b>Estequiometria</b>	1	1	1
<b>Cantidad de moles [kmol/s]</b>	0,0366	0,0081	0,0217
<b>Reactivo limitante</b>	propileno	propileno	propileno
<b>Reactivo en exceso</b>	-	etileno	etileno
<b>Equipos</b>	Reactor homopolimerización	Reactor Copolimerización aleatorio	Reactor Copolimerización en bloque
<b>Condiciones</b>	exotérmica	exotérmica	exotérmica
<b>Conversiones [%]</b>	56,5000	51,5200	58,3900
<b>Rendimientos [%]</b>	87,1000	79,4200	90,0200

### **Contraste de la información reportada en las fuentes bibliográficas**

En la Tabla 12, se reportó las características más importantes de la estequiometria para las reacciones de polimerización del PP, que se emplean en la reacción de homopolimerización del PP.

**Tabla 12**

*Características de la reacción de homopolimerización del PP.*

<b>Estequiometria de la reacción de homopolimerización</b>				
	Flujo de entrada (tn/año)	Coefficiente de reactivos	Flujo de salida (tn/año)	Coefficiente de productos
<b>Propano</b>	209,9200	1	0,0000	0
<b>Propileno</b>	149.952,1000	n	45.202,5000	1
<b>Hidrógeno</b>	49,9800	1	14,9100	2
<b>PP</b>	0,0000	0	103.916,5300	n

En la Tabla 13, se reportó las características más importantes de la estequiometria para la reacción de copolimerización aleatoria del PP.

**Tabla 13**

*Características de la reacción de copolimerización aleatoria del PP.*

<b>Estequiometria de la reacción de copolimerización aleatoria</b>				
	Flujo de entrada (tn/año)	Coefficiente de reactivos	Flujo de salida (tn/año)	Coefficiente de productos
<b>Propileno</b>	33.270,3900	n	9.991,9500	1
<b>Hidrógeno</b>	11,0500	1	5,1600	1
<b>Etileno</b>	8.878,1600	1	8.830,1000	1
<b>PP</b>	9.943,3200	0	32.810,7900	n

En la Tabla 14, se reportó las características más importantes de la estequiometría para la reacción de copolimerización en bloque del PP.

**Tabla 14**

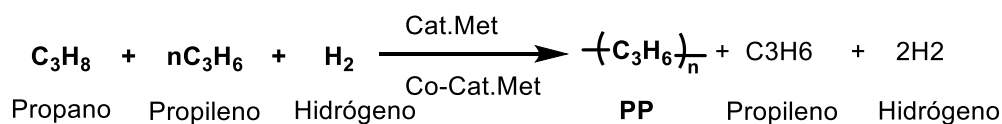
*Características de la reacción de copolimerización en bloque del PP.*

<b>Estequiometría de la reacción de copolimerización en bloque</b>				
	Flujo de entrada (tn/año)	Coefficiente de reactivos	Flujo de salida (tn/año)	Coefficiente de productos
Propileno	85.399,0700	n	26.825,9300	1
Hidrógeno	28,4400	1	11,9800	1
Etileno	9.281,2700	1	6.700,4800	1
PP	25.7290	0	86.327,2400	n

***Elaboración de tablas con respecto a la estequiometría de los artículos y procesos industriales para cada reacción de polimerización***

Se obtuvo la cantidad de moles que se determinó mediante la multiplicación de las moles del producto deseado entre la relación molar; el reactivo limitante (RL) se lo identifico como el compuesto que se consume en su totalidad y viceversa el reactivo en exceso (RE) y se calculó mediante la ecuación estequiométricamente ajustada, el rendimiento de una reacción se calculó con la cantidad de producto que se alcanzó cuando reaccionó todo el RL, la conversión se determinó mediante la cantidad de un reactivo convertido con respecto a la cantidad alimentada y durante la elaboración del polímero comercial PP se utiliza varios equipos.

Estequiometría de la reacción de homopolimerización



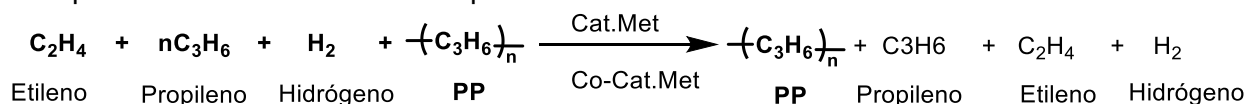
En la Tabla 15, se puede observar un resumen de la estequiometría para la reacción de homopolimerización.

**Tabla 15**

*Síntesis estequiométrica para la reacción de homopolímero.*

Especie	Inicio (tn/año)	Cambio (tn/año)	Final (tn/año)
<b>Propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)</b>	209,9200	0	0,0000
<b>Propileno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)</b>	149.952,1000	-104.749,60	45.202,5000
<b>H<sub>2</sub></b>	49,9800	-35,07	14,9100
<b>PP</b>	0,0000	-103.916,53	103.916,5300
<b>Cat. Co-Cat</b>	54,1300	-	0,0000
<b>Total</b>	150.212,0000		149.133,9500

Estequiometría de la reacción de copolimerización aleatoria.



En la Tabla 16, se puede observar un resumen de la estequiometría para la reacción de copolimerización aleatoria.

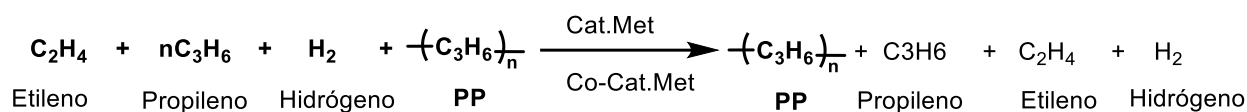
**Tabla 16**

*Síntesis estequiométrica para la reacción de copolimerización aleatoria.*

Especie	Inicio (tn/año)	Cambio (tn/año)	Final (tn/año)
<b>Propileno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)</b>	33.270,3900	-23.278,4400	9.991,9500
<b>Etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)</b>	8.878,1600	-48,0600	8.830,1000
<b>H<sub>2</sub></b>	11,0500	-5,8900	5,1600
<b>PP</b>	9.943,3200	-6.317,9800	32.810,7900
<b>Cat. Co-Cat</b>	54,1300	-	0,0000

Especie	Inicio (tn/año)	Cambio (tn/año)	Final (tn/año)
<b>Total</b>	52.120,0300		51.638,0200

Estequiometria de la reacción de copolimerización en bloque.



En la Tabla 17, se puede observar un resumen de la estequiometria para la reacción de copolimerización en bloque.

**Tabla 17**

*Síntesis estequiométrica para la reacción de copolimerización en bloque.*

Especie	Inicio (tn/año)	Cambio (tn/año)	Final (tn/año)
<b>Propileno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)</b>	85.399,0700	-23.278,4400	26.825,9300
<b>Etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)</b>	9.281,2700	-48,0600	6.700,4800
<b>H<sub>2</sub></b>	28,4400	-5,8900	11,9800
<b>PP</b>	25.729,0000	-6.317,9800	86.327,2400
<b>Cat. Co-Cat</b>	44,2300	-	0,0000
<b>Total</b>	120.482,0300		119.865,6500

### Ejecución de balances de masa estructurando la estequiometria propia de cada reacción

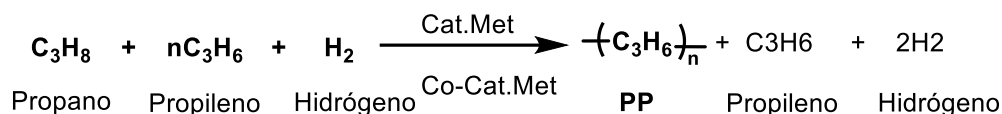
Se realizó una secuencia de pasos y se consideró cada uno de los componentes por especies que intervinieron en las diferentes etapas del proceso de polimerización tomando en cuenta que el reactor principal del proceso es donde ocurre la reacción de homopolimerización seguido de dos reactores, el reactor de copolimerización aleatoria y el reactor de copolimerización en bloque; se tomó en cuenta el cumplimiento de la ley de conservación de la materia, los flujos de salida del reactor de homopolimerización ( $F_{28}$ ), y se estableció que esta

corriente de salida del reactor tiene un flujo total de 149.133,95 tn/año ya que se debe cumplir con el objetivo final de producción del PP. Los balances de masa completo desde la unidad desetanizadora proveniente del subproducto del cracking catalítico está al final en los Anexos.

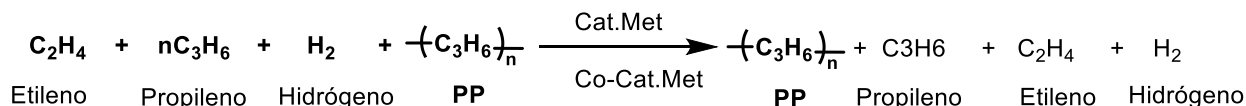
### ***Búsqueda de la reacción química de elaboración de la polimerización para el polímero PP***

La búsqueda y reporte de todas las reacciones químicas inmiscuidas en el proceso de polimerización del polímero PP así también como datos referenciales, se encuentran en función del proceso Novolen para obtención del PP y por dos diferentes patentes comerciales del cesionario Novolen Technology Holdings C.V. para determinar de forma alterna si existen diferencias entre los cambios de rendimientos, además se emplearon referencias tomadas de libros, manuales, trabajos investigativos, informes, artículos y revistas científicas. Como material de apoyo se recurrió al uso de plataforma virtual *Scfinder*.

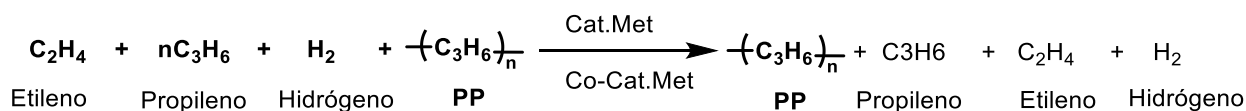
Reacción de homopolimerización.



Reacción de copolimerización aleatoria.



Reacción de copolimerización en bloque.

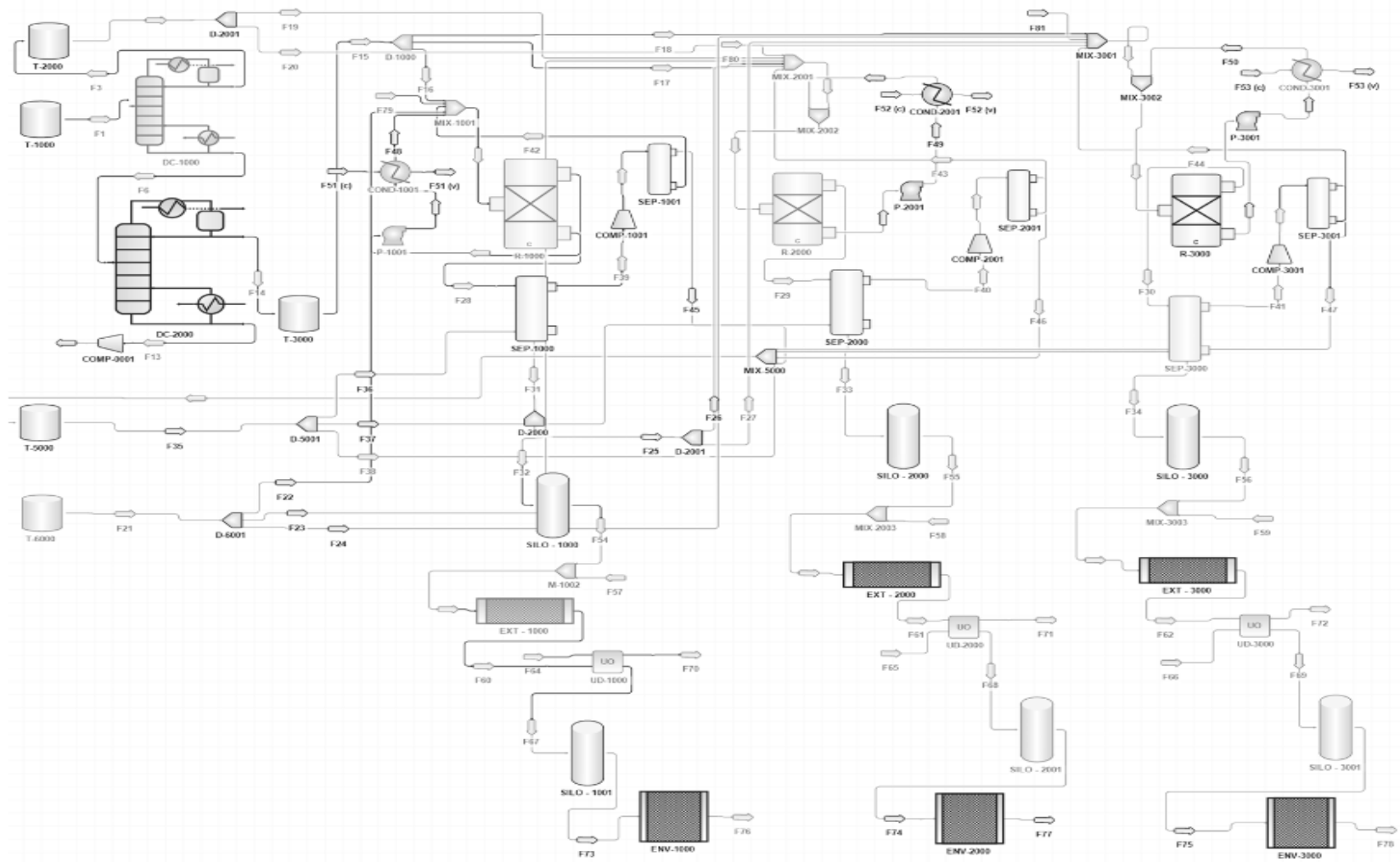


***Elaboración de un diagrama de acuerdo con el proceso de polimerización del compuesto del PP***

Se reporto el diagrama general del proceso Novolen como se puede observar en la Figura 35, para la producción de homopolímero, copolímero aleatorio y copolímero en bloque del PP tomado de (Amaya et al., 2018).

**Figura 35**

*Diagrama general del proceso Novolen.*



*Nota.* Tomado de (Amaya et al., 2018).



### **Reporte de las condiciones específicas del PP**

Las condiciones específicas del reactor principal de homopolimerización son las siguientes, su funcionamiento es continuo (de arriba a abajo) tiene una longitud de 16,3 m y un diámetro inicial de 1,74 m, así como un diámetro final de 0,7 m y un volumen efectivo de 12 m<sup>3</sup>, lleno de un polvo de polímero de densidad aparente media de 400 kg/m<sup>3</sup>, el catalizador se dosifica continuamente desde arriba sobre el lecho agitador. El catalizador está suspendido en propileno y se introduce en el reactor junto con propileno puro en un volumen de 1 tn/h como una suspensión con una concentración del 10%. La velocidad de agitación es de 24 rotaciones /minuto.

A partir de lo anterior se dosifica trietilaluminio (alquilo) en una cantidad de 250 g/tn de la dosis total de alimentación de propileno, así como ciclohexilmetildimetoxisilano (donante) en una cantidad de 21 g/tn de la dosis total de alimentación de propileno, de modo que se produce una relación molar de alquilo/donante de 20/1. Según el consumo por polimerización, se alimenta más propileno al reactor desde abajo de forma regulada por presión. Este flujo de monómero regulado mantiene la presión del reactor a 30 bar, temperatura media de 70 °C.

### **Ejecución de los cálculos del balance de masa de los reactores principales del proceso**

BM: Reactor de Homo polimerización

Para la realización del cálculo del balance global del proceso se parte de conocer el flujo de salida del reactor ( $F_{28}$ ), esta corriente tiene un flujo total de 149.133,95 tn/año, La cantidad de propileno fresco que ingresar se calcula teniendo en cuenta que con una tonelada de propileno se puede obtener una tonelada de polipropileno restando las pérdidas (0,01%).

$$F_{16} = \frac{F_{28} X_{PP}}{1 - \% \text{ pérdidas}} = \frac{(0,6967635 * 149.133,95) \frac{\text{tn}}{\text{año}}}{1 - 0,01}$$

$$F_{16} = 104.960,70 \frac{\text{tn}}{\text{año}}$$

Conociendo el valor de la alimentación de monómero fresco se calcula la cantidad de hidrógeno necesario para el control del peso molecular.

$$F_{22} = F_{16} \frac{\text{tn H}_2}{\text{tn C}_3\text{H}_6} = 104.960,70 \frac{\text{tn}}{\text{año}} * 4,76\text{E}^{-4} \frac{\text{tn H}_2}{\text{tn C}_3\text{H}_6}$$

$$F_{22} = 49,98 \frac{\text{tn}}{\text{año}}$$

Posteriormente ya se puede determinar las cantidades de catalizador y cocatalizador teniendo en cuenta las relaciones anteriormente expuestas.

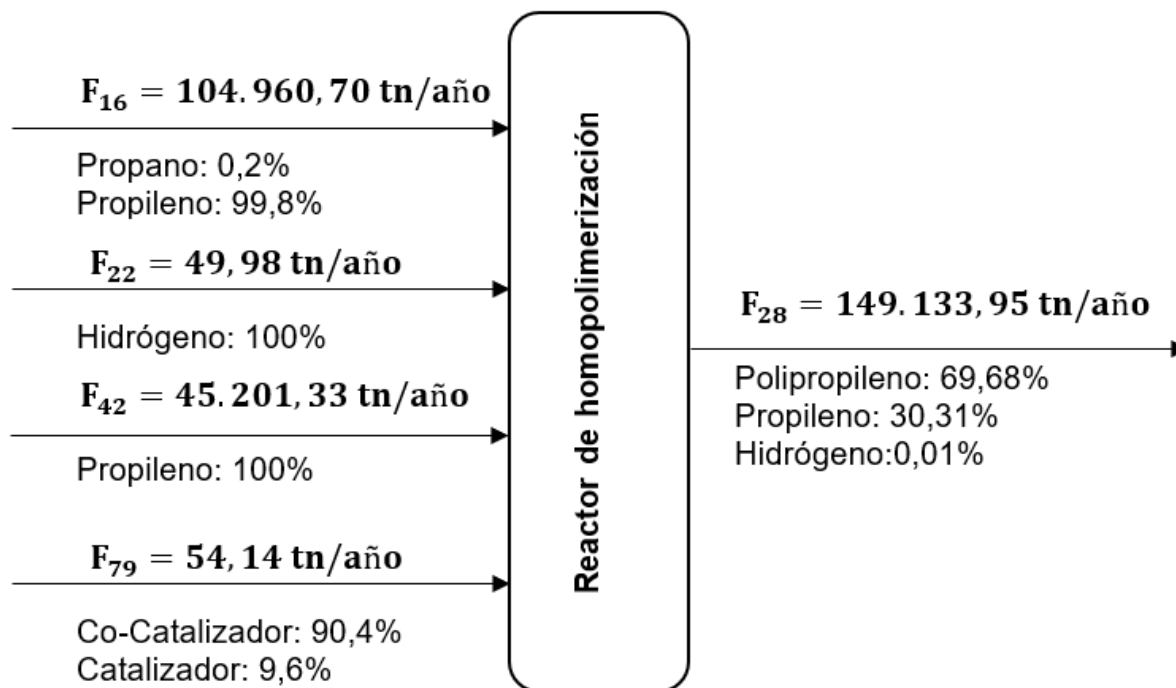
$$F_{79} = F_{28} X_{\text{PP}} \frac{1 \text{ tn Cat}}{20.000 \text{ tn PP}} \frac{10,42 \text{ tn Flujo}}{1 \text{ tn Cat}}$$

$$F_{79} = 149.133,35 \frac{\text{tn}}{\text{año}} (0,69) \frac{1 \text{ tn Cat}}{20.000 \text{ tn PP}} \frac{10,42 \text{ tn Flujo}}{1 \text{ tn Cat}}$$

$$F_{79} = 54,14 \frac{\text{tn}}{\text{año}}$$

**Figura 36**

*Balance de masa del reactor de homopolimerización.*



## BM: Reacción de copolimerización aleatoria

$$F_{26} = \frac{F_{29} X_{PP}}{1 - \% \text{ pérdidas}} \frac{\text{tn}_{\text{Homopolímero}}}{\text{tn}_{\text{polímero}}} = \frac{51.638,02 \frac{\text{tn}}{\text{año}} * 0,6352}{1 - 0,01} 0,3$$

$$F_{26} = 9.943,32 \frac{\text{tn}}{\text{año}}$$

$$F_{17} = \frac{F_{29} X_{PP} - F_{26}}{1 - \% \text{ pérdidas}} = \frac{(0,64 \times 51.638,02) \frac{\text{tn}}{\text{año}} - 9.943,32 \frac{\text{tn}}{\text{año}}}{1 - 0,01}$$

$$F_{17} = 23.201,09 \frac{\text{tn}}{\text{año}}$$

$$F_{23} = F_{17} \frac{\text{tn}_{\text{H}_2}}{\text{tn}_{\text{C}_3\text{H}_6}} = 23.201,09 \frac{\text{tn}}{\text{año}} \times 4,76 \text{ E}^{-04} \frac{\text{tn}_{\text{H}_2}}{\text{tn}_{\text{C}_3\text{H}_6}}$$

$$F_{23} = 11,05 \frac{\text{tn}}{\text{año}}$$

La cantidad de etileno que debe alimentarse (F19). Éste será igual a la corriente de etileno en la salida (como monómero o formando parte del polímero) adicionando las pérdidas que se producen en el proceso de reacción.

$$F_{19} = \frac{F_{29} X_{\text{C}_2\text{H}_4} F_{29}}{1 - \% \text{ pérdidas}} = \frac{(0,1274 \times 1.638,02) \frac{\text{tn}}{\text{año}}}{1 - 0,01}$$

$$F_{19} = 6.214,58 \frac{\text{tn}}{\text{año}}$$

$$F_{43} = \frac{F_{29} X_{\text{C}_2\text{H}_4} F_{29} + F_{29} X_{\text{C}_3\text{H}_6} F_{29}}{1 - \% \text{ pérdidas}} = \frac{(0,05 \times 1.638,02) \frac{\text{tn}}{\text{año}} + (0,19 \times 51.638,02) \frac{\text{tn}}{\text{año}}}{1 - 0,01}$$

$$F_{43} = 12.605,71 \frac{\text{tn}}{\text{año}}$$

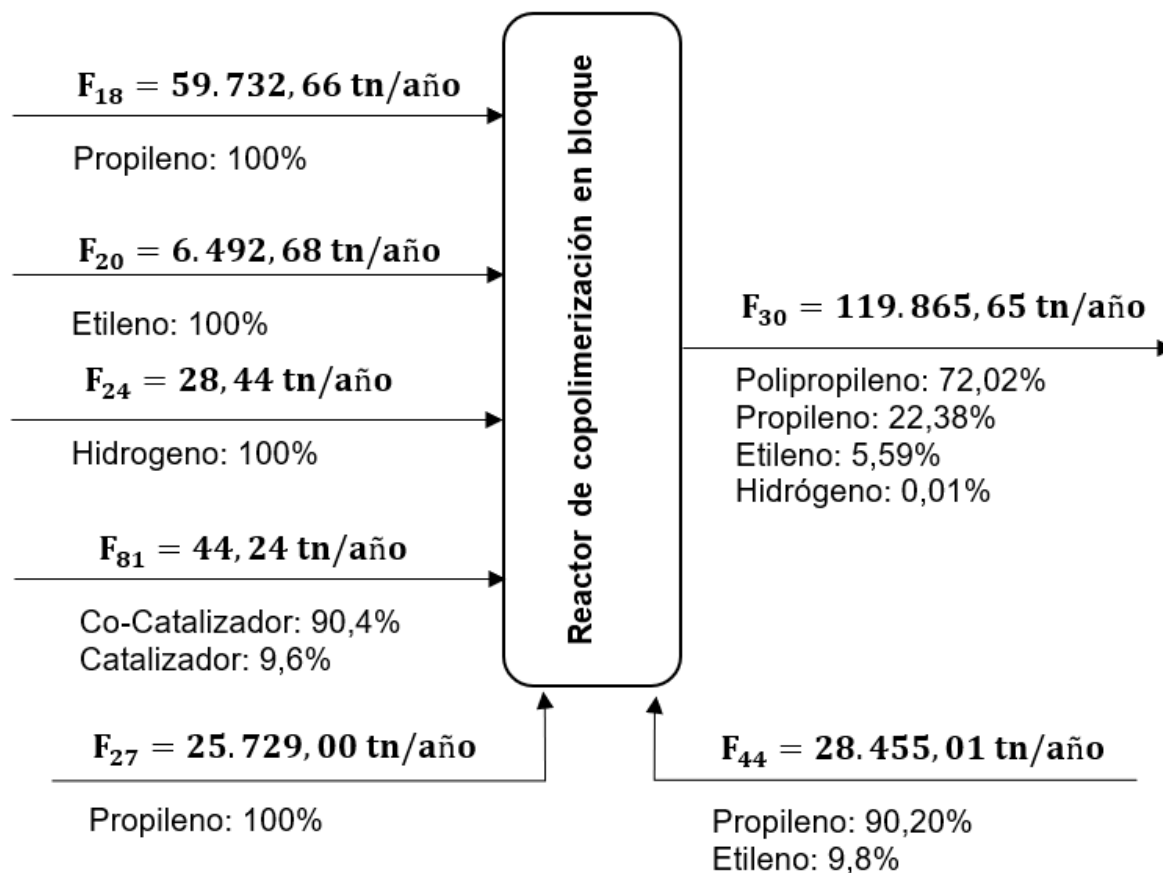
El flujo de catalizador (F80) se calcula en base a la cantidad de polímero que acompaña al flujo de salida.

$$F_{80} = F_{29} X_{PP} \frac{1 \text{ tn Cat}}{\text{tn Co - Cat}} \frac{10,42 \text{ tn Flujo}}{\text{tn Co - Cat}} = 32.812,97 \frac{\text{tn PP}}{\text{año}} \frac{1 \text{ tn Co - Cat}}{20.000 \text{ tn PP}} \frac{10,42 \text{ tn Flujo}}{\text{tn Co - Cat}}$$

$$F_{80} = 17,10 \frac{\text{tn}}{\text{año}}$$

**Figura 37**

*Balace de masa del reactor de copolimerización aleatoria.*



BM: Reactor de copolimerización en bloque

$$F_{27} = \frac{F_{30} X_{PP}}{1 - \% \text{ pérdidas}} \frac{\text{tn}_{\text{Homopolímero}}}{\text{tn}_{\text{polímero}}} = \frac{(119.865,65 * 0,7083) \frac{\text{tn}}{\text{año}}}{1 - 0,01} * 0,3$$

$$F_{27} = 25.729,00 \frac{\text{tn}}{\text{año}}$$

$$F_{18} = \frac{F_{30} X_{PP} - F_{27}}{1 - \% \text{ pérdidas}} \frac{\text{tn}_{\text{Homopolímero}}}{\text{tn}_{\text{polímero}}} = \frac{(119.865,65 * 0,7207) \frac{\text{tn}}{\text{año}} - 25.729,00 \frac{\text{tn}}{\text{año}}}{1 - 0,01}$$

$$F_{18} = 28,59 \frac{\text{tn}}{\text{año}}$$

Conocer el valor de esta corriente permite conocer el flujo de hidrógeno que debe agregarse en este reactor.

$$F_{24} = F_{18} \frac{tn_{H_2}}{tn_{C_3H_6}} = 59.732,66 \frac{tn}{año} 4,76E^{-4} \frac{tn_{H_2}}{tn_{C_3H_6}}$$

$$F_{24} = 28,59 \frac{tn}{año}$$

También debe calcularse la cantidad de etileno que debe alimentarse ( $F_{20}$ )

$$F_{20} = \frac{F_{30} X_{C_2H_4} F_{30}}{1 - \% \text{ pérdidas}} = \frac{(0,2146 \times 119.865) \frac{tn}{año}}{1 - 0,01}$$

$$F_{20} = 6.492,68 \frac{tn}{año}$$

La corriente de recuperación de monómero ( $F_{44}$ ) se calcula a partir de la cantidad de sus componentes presentes en la corriente de salida.

$$F_{44} = \frac{F_{30} X_{C_2H_4} F_{30} + F_{30} X_{C_3H_6} F_{30}}{1 - \% \text{ pérdidas}} = \frac{(119.865,65 \times 0,02) \frac{tn}{año} + (119.865,65 \times 0,21) \frac{tn}{año}}{1 - 0,01}$$

$$F_{44} = 28.455,01 \frac{tn}{año}$$

El flujo de catalizador ( $F_{80}$ ) se calcula en base a la cantidad de polímero que acompaña al flujo de salida.

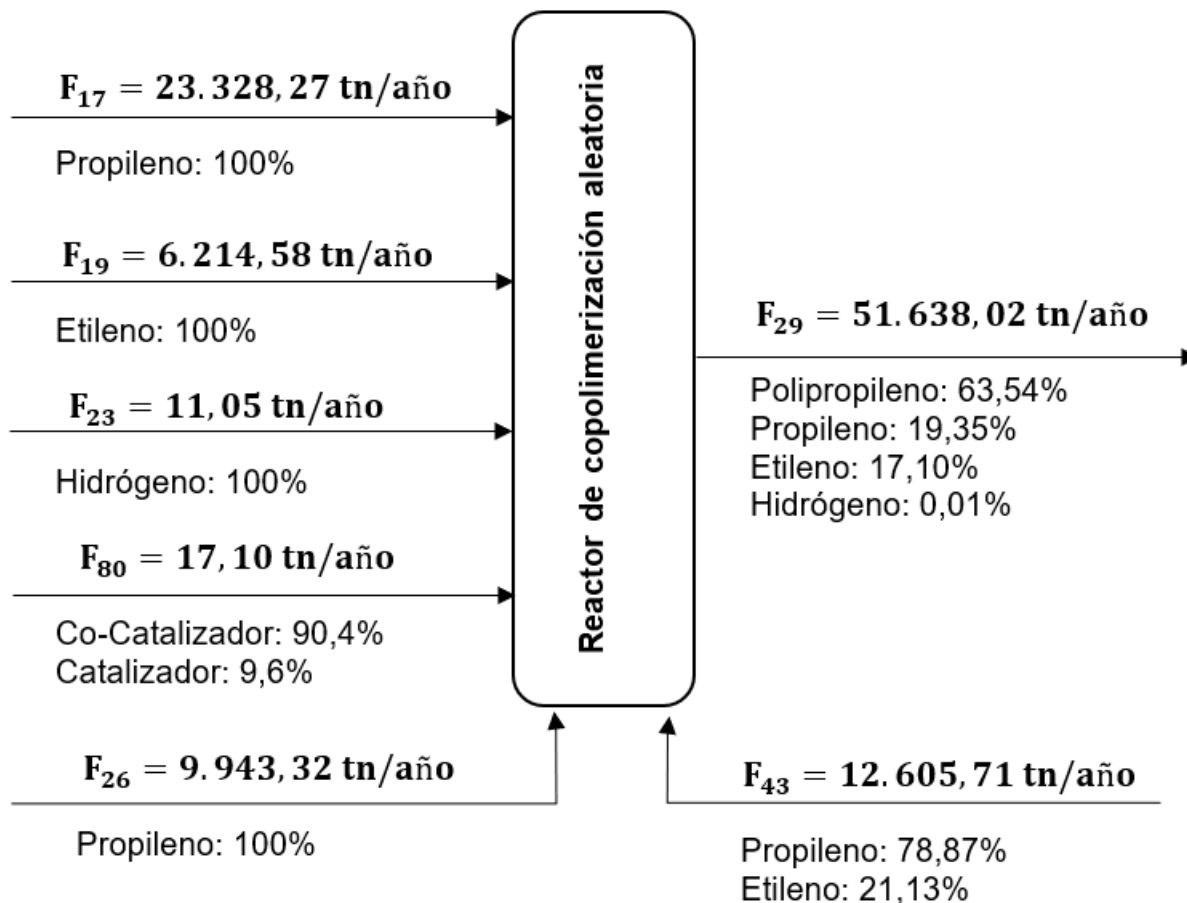
$$F_{81} = F_{30} X_{PP} \frac{1 \text{ tn Co - Cat}}{20.000 \text{ tn PP}} \frac{10,42 \text{ tn Flujo}}{\text{tn Co - Cat}}$$

$$F_{81} = (119.865,65 * 0,7083) \frac{tn \text{ PP}}{año} \frac{1 \text{ tn Co - Cat}}{20.000 \text{ tn PP}} \frac{10,42 \text{ tn Flujo}}{\text{tn Co - Cat}}$$

$$F_{81} = 44,24 \frac{tn}{año}$$

**Figura 38**

*Balance de masa del reactor de copolimerización en bloque.*



***Búsqueda de todas las variables faltantes para completar el proceso***

Las variables faltantes del proceso son las constantes de velocidad de reacción del proceso.

Constante de activación:

$$k_{iM} = 4,97 \times 10^7 \times e^{-\frac{5,10^4}{RT}}$$

Constante de propagación:

$$k_p = 4,97 \times 10^7 \times e^{-\frac{5,10^4}{RT}}$$

Constante de transferencia al monómero:

$$k_{trM} = 1,2 \times 10^6 \times e^{-\frac{5,10^4}{RT}}$$

Constante de desactivación:

$$k_d = 2,34 \times 10^6 \times e^{-\frac{5,10^4}{RT}}$$

Reacción de primer orden, la cinética queda expresada:

$$r_A = k_{trM} C_A (1 - x_A)$$

$$\rho_{propileno} = \frac{P P_m}{RT} = \frac{6,775 \text{ atm} \times 0,04208 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} (273 + 70) \text{K}} = 0,01014 \frac{\text{Kg}}{\text{L}} = 10,136 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

$$\rho_{H_2} = \frac{P \cdot P_m}{R \cdot T} = \frac{6,775 \text{ atm} \times 0,002 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} (273 + 70) \text{K}} = 4,8176 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Kg}}{\text{L}} = 0,48176 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

Ecuación de la concentración y velocidad para la reacción de homopolimerización

$$C_A^o = \frac{n_{\text{Totales}}}{V_{\text{Total}}} = \frac{438.074,14 \frac{\text{mol}}{\text{h}}}{1.831,3871 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}} = 239,2034 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} = 0,239 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$r_A = 1,2 \times 10^6 \times e^{\left( \frac{-5,10^4 \frac{\text{J}}{\text{h}}}{8,3143 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (273+70) \text{K}} \right)} 0,239 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}^{(1-0,565)} = 0,003034059 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

Ecuación de la concentración y velocidad para la reacción de copolimerización aleatoria

$$C_A^o = \frac{n_{\text{Totales}}}{V_{\text{Total}}} = \frac{97.154,6927 \frac{\text{mol}}{\text{h}}}{472,717 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}} = 205,00 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} = 0,205 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$r_A = 1,2 \times 10^6 \times e^{\left( \frac{-5,10^4 \frac{\text{J}}{\text{h}}}{8,3143 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (273+70) \text{K}} \right)} 0,205 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}^{(1-0,565)} = 0,002607 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

Ecuación de la concentración y velocidad para la reacción de copolimerización en bloque

$$C_A^o = \frac{n_{\text{Totales}}}{V_{\text{Total}}} = \frac{251.659,595 \frac{\text{mol}}{\text{h}}}{1.123,596 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}} = 224,00 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} = 0,224 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$r_A = 1,2 \times 10^6 \times e^{\left( \frac{-5,10^4 \frac{\text{J}}{\text{h}}}{8,3143 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (273+70)\text{K}} \right)} 0,224 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} (1-0,565) = 0,00284 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

***Contraste de rendimientos del polímero con respecto a las variables reportadas y propuestas***

Los siguientes contrastes son una forma alterna de determinar si existen diferencias entre los cambios de rendimientos.

Como parte del primer contraste según (Seider et al., 2004) se planteó que la economía de escala se puede aprovechar cuando la demanda de producto químico es alta para maximizar la producción y por consiguiente el rendimiento, conversiones, producción del producto deseado al mismo tiempo que se reducen los costos de producción aumentando proporcionalmente la escala de los equipos, las tasas de alimentación, disminuyendo los costos de producción y maximizando el producto deseado.

En el segundo contraste se plantea emplear la patente de (Gebhart et al., 2008) que utiliza un reactor con agitador segmentado, el cual presenta varias ventajas, en la agitación, todas las partículas transportadas están sometidas al mismo tiempo de permanencia al pasar por ellos y las partículas se mezclan eficazmente por lo cual propicia una mejora adicional en la mezcla, de forma más rápida y con una distribución del tiempo de permanencia mejor definido y distribución de temperatura homogénea, que con un reactor convencional.

Para el tercer contraste se planteó implementar la patente de (Schottek et al., 2007) que utiliza un catalizador del tipo metaloceno, el proceso de preparación de este catalizador es económico ya que los ligandos sustituidos para este catalizador de metaloceno son isómeros puros; obteniendo un sistema de catalizador altamente activo comprenden un componente de metal de transición tipo metaloceno y un componente catalizador tipo aluminóxanoestos



procesos de síntesis son económicos y respetuosos con el medio ambiente la conversión con este catalizador aproximadamente es de 56,50%.

**Tabla 18**

*Diferencias entre los cambios de rendimientos.*

<b>Reactor</b>	<b>Rendimiento en la Industria (%)</b>	<b>Rendimiento forma alterna (%)</b>
<b>Homopolimerización</b>	87,1000	87,2200
<b>Copolimerización aleatoria</b>	79,4200	79,5500
<b>Copolimerización en bloque</b>	90,0000	90,1400

Como se indica en la Tabla 18 los contrastes planteados de forma alterna indican que si existió pequeñas diferencias de decimas entre los cambios de rendimientos del proceso Novolen empleando las patentes No. 7459506, y la patente No. 7285608 del cesionario: Novolen Technology Holdings, C.V.

***Reporte mediante tablas los datos obtenidos para cada reacción de polimerización de forma alterna***

En las Tablas 19, 20 y 21; se pueden observar los flujos de entrada, salida y los porcentajes de entrada y salida de cada reactor, que se obtuvieron en cada reacción de polimerización, del PP homopolímero, copolímero aleatorio y copolímero en bloque, respectivamente una vez que se aplicó de forma alterna los cambios en los rendimientos del proceso Novolen.

Tabla 19

*Reacción de homopolimerización prueba de contraste.*

	Flujo de entrada (tn/año)	Porcentaje (%)	Flujo de salida (tn/año)	Porcentaje (%)
<b>Propano</b>	210,8867	0,1396	0,0000	0,0000
<b>Propileno</b>	150.641,7100	99,7910	45410,3780	30,213184
<b>Hidrógeno</b>	50,2098	0,0332	14,9819	0,0099681
<b>Cat</b>	5,2213	0,0034	0,0000	0,0000
<b>Co-Cat</b>	49,1676	0,0325	0,0000	0,0000
<b>Polipropileno</b>	0,0000	0,0000	104.874,5200	69,7768
<b>Total</b>	150.957,1900	100,0000	150.299,8800	100,0000

Tabla 20

*Reacción de copolimerización aleatoria prueba de contraste.*

	Flujo de entrada (tn/año)	Porcentaje (%)	Flujo de salida (tn/año)	Porcentaje (%)
<b>Propileno</b>	33.423,3900	63,83	10.037,9000	19,2900
<b>Hidrógeno</b>	11,1000	0,021	5,1800	0,0099
<b>Etileno</b>	8.918,9900	17,034	8.870,7000	17,0500
<b>Co-Cat</b>	15,5200	0,0296	0,0000	0,0000
<b>Cat</b>	1,6400	0,00314	0,0000	0,0000
<b>PP</b>	9.989,0400	19,077	33.113,2700	63,6400
<b>Total</b>	52.359,7100	100,0000	52.027,0700	100,0000

Tabla 21

*Reacción de copolimerización en bloque prueba de contraste.*

	Flujo de entrada (tn/año)	Porcentaje (%)	Flujo de salida (tn/año)	Porcentaje (%)
<b>Propileno</b>	85.791,8100	70,8800	26.949,3000	22,3000
<b>Hidrógeno</b>	28,5700	0,0230	12,0410	0,0099
<b>Etileno</b>	9.323,9500	7,7000	6.731,3000	5,5700
<b>Co-Cat</b>	40,1700	0,0330	0,0000	0,0000
<b>Cat</b>	4,2600	0,0035	0,0000	0,0000
<b>PP</b>	25.847,3200	21,3500	87.123,07	72,1100
<b>Total</b>	121.036,1000	100,0000	120.815,72	100,0000

### Contraste de los rendimientos teóricos con los reportados en la literatura

Los rendimientos teóricos según (Maier & Calafut, 1998) están en torno a 80%, mientras que los rendimientos que se obtuvieron para la producción del PP a través del proceso Novolen se pueden comparar en la Tabla 22, para los reactores de homopolímero, copolímero aleatorio y copolímero en bloque.

**Tabla 22**

*Contraste de rendimientos teóricos con los reportados en la literatura.*

Reactor	Rendimiento teórico (%)	Rendimiento en la Industria (%)
Homopolimerización	80,0000	87,1000
Copolimerización aleatoria	80,0000	79,4200
Copolimerización en bloque	80,0000	90,0000

### Búsqueda de rendimientos teóricos del polímero en condiciones industriales

Los rendimientos en condiciones industriales según (Amaya et al., 2018) están en por arriba de 80% para la producción del PP a través del proceso Novolen como se indica en la Tabla 23, para los reactores de homopolímero, copolímero aleatorio y copolímero en bloque.

**Tabla 23**

*Rendimientos en condiciones industriales.*

Reactor	Rendimiento en la Industria (%)
Homopolimerización	87,1000
Copolimerización aleatoria	79,4200
Copolimerización en bloque	90,0000

***Reporte de las condiciones de los rendimientos en cuanto a las nuevas técnicas o tecnologías utilizadas en la industria***

Los rendimientos en condiciones industriales y de forma alterna empleando las nuevas patentes utilizadas por el cesionario: Novolen Technology Holdings, C.V. para la producción del PP mediante el empleo de dos patentes No. 7459506, y la patente No. 7285608 cómo se indica en la Tabla 24.

**Tabla 24**

*Rendimientos aplicando las nuevas tecnologías reportadas en patentes.*

<b>Reactor</b>	<b>Rendimiento teórico (%)</b>	<b>Rendimiento forma alterna (%)</b>
<b>Homopolimerización</b>	80,0000	87,2200
<b>Copolimerización aleatoria</b>	80,0000	79,5500
<b>Copolimerización en bloque</b>	80,0000	90,1400

***Elaboración de una tabla de comparación entre los rendimientos de todo lo reportado***

En la Tabla 25, se reportó y se comparó los rendimientos en condiciones teóricas, de la industria y de la forma alterna propuesta.

Se determinó que, si existió una pequeña variación del rendimiento comparado con la forma alterna, empleando las patentes: No. 7459506, y la patente No. 7285608

Tabla 25

Contraste de todos los rendimientos reportados.

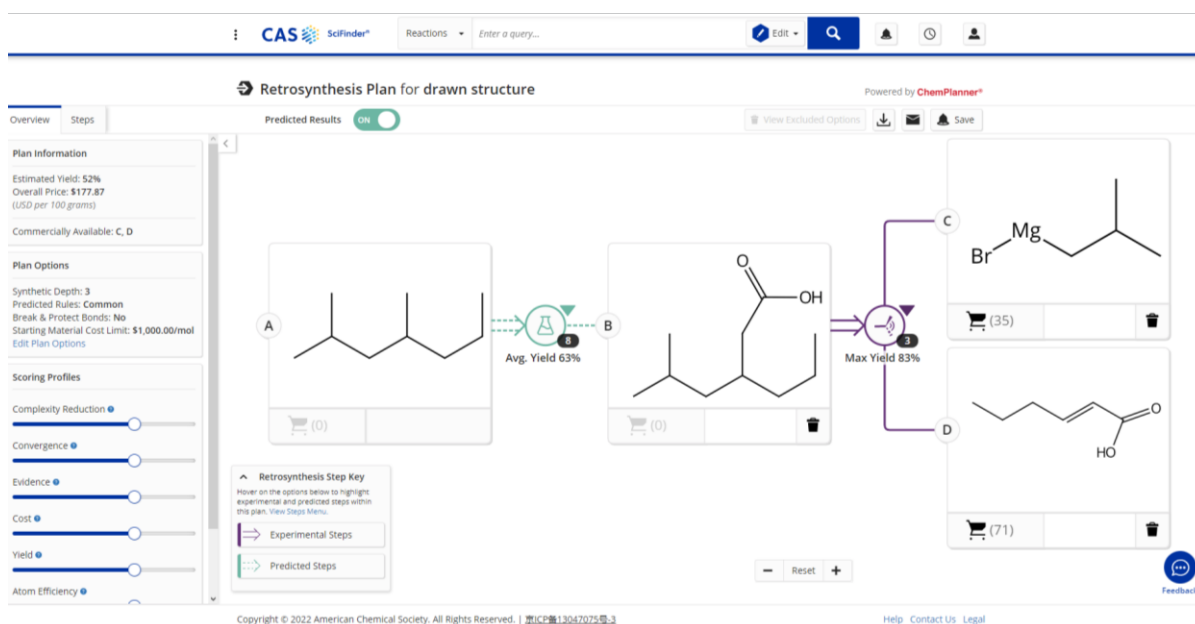
Comparación de todos los rendimientos reportados			
	Teóricos	Condición industrial	Forma alterna
<b>Homopolímero</b>	80,0000	87,1000	87,2200
<b>Copolímero aleatorio</b>	80,0000	79,4200	79,5500
<b>Copolímero en bloque</b>	80,0000	90,0000	90,1400

### Ejecución un análisis de retro síntesis online con propósito de comparación

Con un nivel de rendimiento promedio de 63% a través de la plataforma *online* SciFinder se realizó la retro síntesis del PP como se indica en la Figura 39, como una ruta alternativa para la síntesis del PP.

Figura 39

Análisis de retorsiones del PP en la plataforma Scifinder.



Como materias primas de partida se inició con para la primera fase de reacciones químicas son: ácido trans-2-hexenoico, con bromuro de isobutilmagnesio, para sintetizar en

primera instancia: ácido hexanoico, 5-metil-3-propil- (ACI); para la segunda fase se empleó: ácido hexanoico, 5-metil-3-propil- (ACI), para sintetizar la unidad polimérica de polipropileno. 2,4-dimetilheptano.

### **Reporte del producto final**

El producto final obtenido es una unidad monomérica del PP, que es una alternativa para la producción del polímero comercial del PP se puede polimerizar n veces y consta de dos pasos de reacciones. El reporte del producto final obtenido por el análisis de retro síntesis se puede observar en la Figura 40.

### **Figura 40**

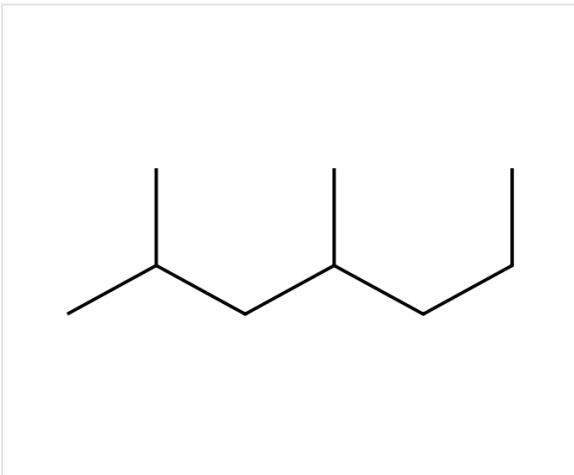
#### *Reporte del producto final de análisis de retro síntesis*

CAS SciFinder®

---

Retrosynthesis [View Plan in SciFinder®](#)

Target Structure



Plan Options

Synthetic Depth: 3  
 Supporting Predicted Reactions: Common  
 Break & Protect Bonds: No  
 Starting Material Cost Limit: \$1,000.00 USD/mol

Plan Information

At the time of export, your plan included:  
 Experimental and Predicted Steps  
 Estimated Yield: 52%  
 Overall Price: \$177.87 (USD per 100 grams)  
 Commercially Available Substances: C, D  
 Total Steps: 2

### **Búsqueda de una plataforma con el fin de realizar una retro síntesis del producto final**

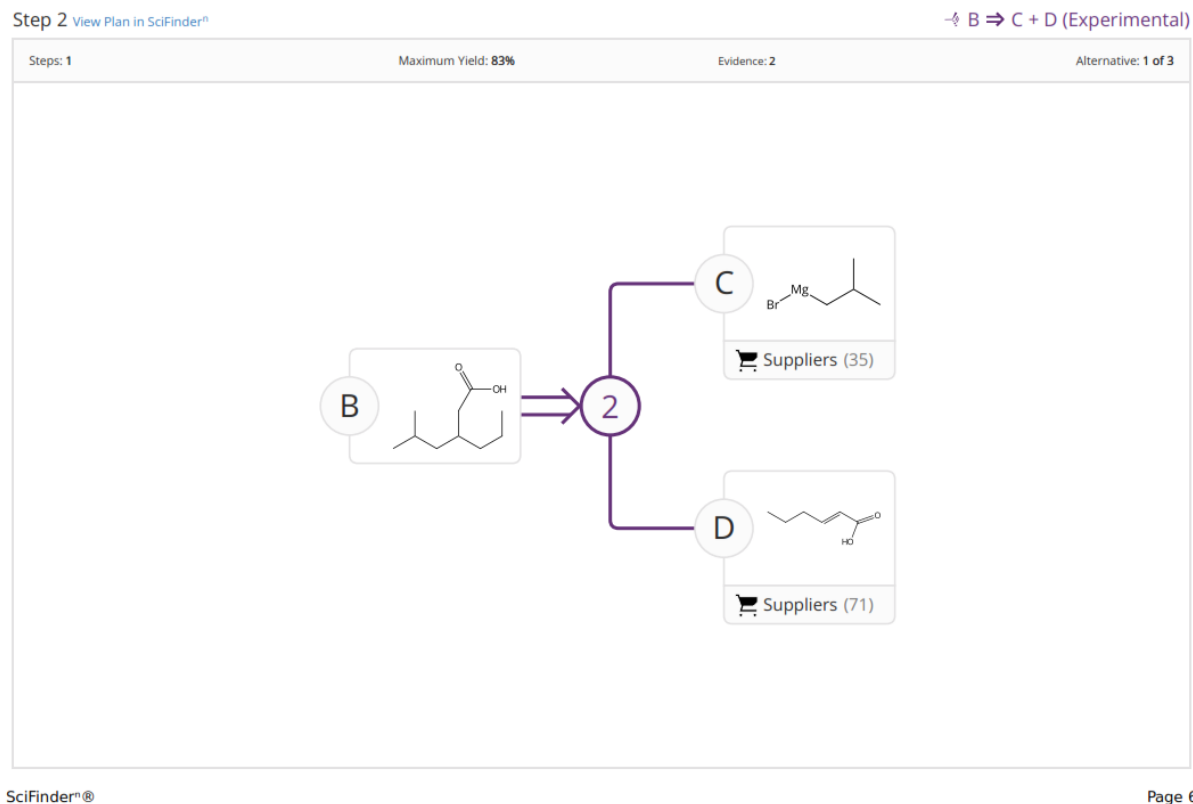
La plataforma seleccionada es *SciFinder*, permite realizar un análisis de retro síntesis con niveles de confianza altos y aceptables, además de ser actual y estar indexado con patentes, artículos científicos, papers tanto de la academia como de la industria.

## ***Interpretación de las reacciones químicas y los pasos de reacción mediante la ingeniería inversa***

El análisis de retro síntesis *online* de la plataforma Scifinder, determino dos pasos de reacción para sintetizar la unidad polimérica del PP (2,4-dimetilheptano), siguiendo la ingeniería inversa se tiene que el segundo paso de reacciones químicas que se llevan a cabo con: ácido trans-2-hexenoico, y bromuro de isobutilmagnesio para sintetizar en primera instancia ácido hexanoico, 5-metil-3-propil- (ACI), como se indica en la Figura 41.

### **Figura 41**

#### *Segundo paso de reacción*

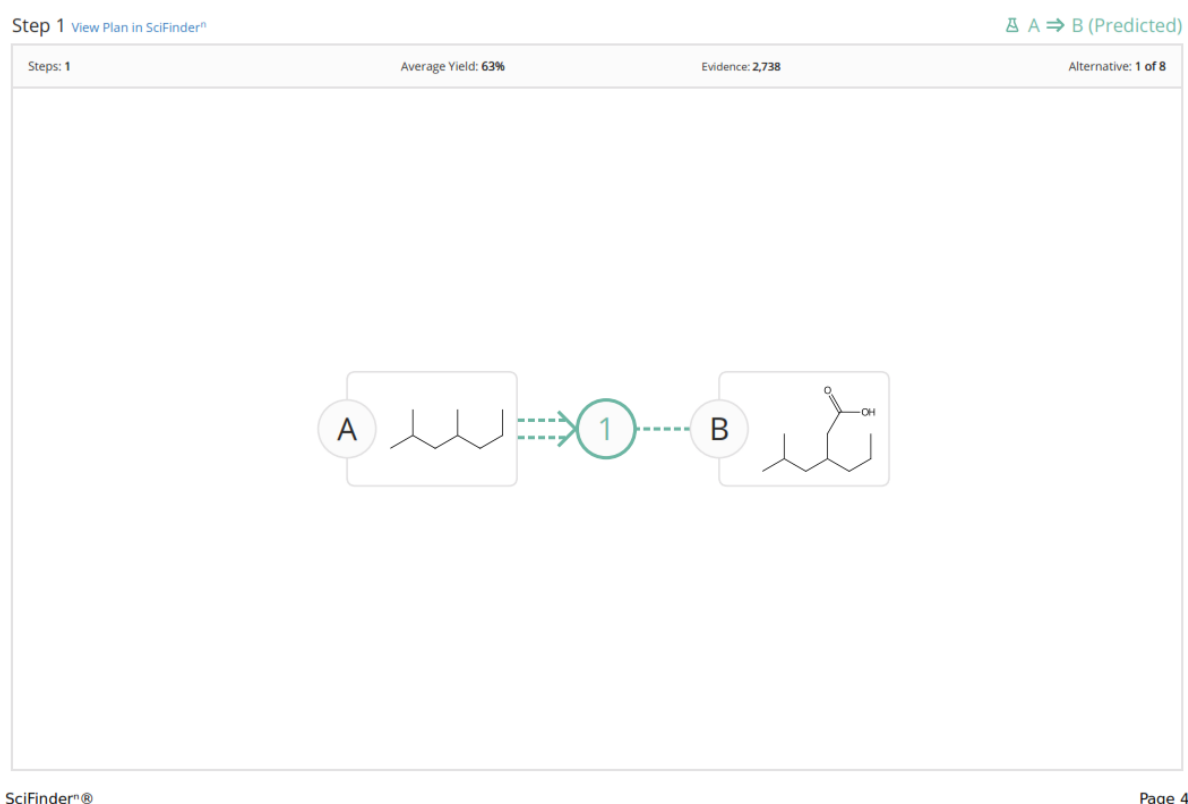


El análisis de retro síntesis *online* de la plataforma Scifinder, determino dos pasos de reacción para sintetizar la unidad polimérica del PP (2,4-dimetilheptano), siguiendo la ingeniería inversa se tiene que el primer paso de reacciones químicas que se llevan a cabo con ácido

hexanoico, 5-metil-3-propil- (ACI) para sintetizar la unidad polimérica del PP 2,4-dimetilheptano como se indica en la Figura 42.

## Figura 42

### Mecanismo de reacción segunda fase



Como se puede observar los diferentes pasos de reacción son una alternativa para la síntesis de la unidad monomérica de polipropileno 2,4-dimetilheptano, empleando otro tipo de materias primas: ácido trans-2-hexenoico, y bromuro de isobutilmagnesio, que se podrá a su vez producir el PP como otra vía alternativa de síntesis y producción del PP.

### **Reporte de los datos obtenidos para cada reacción de polimerización**

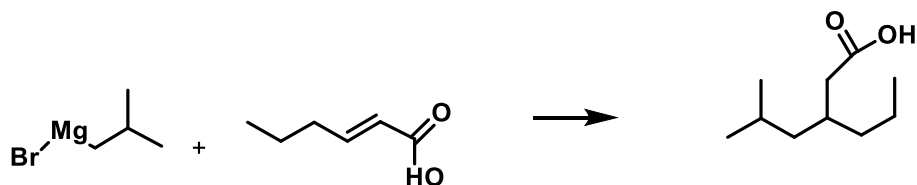
En el segundo paso de reacciones como se indica en la Figura 43, del análisis de la retro síntesis se tiene una reacción de adición enantioselectiva catalítica de organometálicos a



ácidos carboxílicos entre: ácido trans-2-hexenoico y bromuro de isobutilmagnesio para sintetizar ácido hexanoico, 5-metil-3-propil- (ACI), con un rendimiento medio de 83%.

### Figura 43

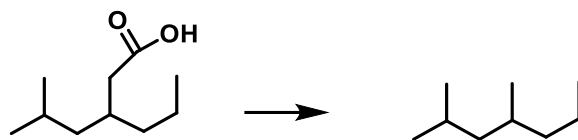
*Segundo paso de reacción.*



En el primer paso de reacciones como se indica en la Figura 44, se tiene la reacción de descarboxilación, de ácido hexanoico, 5-metil-3-propil- (ACI), para sintetizar para sintetizar la unidad polimérica de polipropileno, 2,4-dimetilheptano, con un rendimiento medio de 63%.

### Figura 44

*Primer paso de reacción.*



## Capítulo V

### Conclusiones y recomendaciones

#### Conclusiones

Se revisó el estado del arte de los reactivos, catalizadores, agentes coadyuvantes y aditivos a utilizarse en la síntesis del PP y se contrastó con una alternativa para determinar diferencias entre los cambios de rendimientos del proceso de obtención del polímero del PP.

La polimerización en fase gaseosa es económica y flexible y puede adaptarse a una gran variedad de catalizadores. Es la tecnología más común en las modernas plantas de producción de polipropileno.

Las tecnologías relevantes son Novolen®, Unipol® (procesos en fase gaseosa), Borstar® y Spheripol® (procesos en fase líquida), de las cuales la más notable de las tecnologías fue la tecnología de Novolen debido a su simplicidad y bajo costos ya que utiliza pocos equipos y cuenta con varias patentes de catalizadores, agentes coadyuvantes, aditivos, reactores del cesionario Novolen Technology Holdings, C.V. Es menos costoso versátil y adaptable a nuestro sector; que con respecto otras tecnologías.

El proceso seleccionado como el más flexible, versátil, y ecológico debido al empleo de su catalizador con tecnología Novacene, de Novolen se seleccionó como el más viable y menos costoso con respecto a los otros procesos para la producción del PP en el sector ya que en países como Argentina tiene ya una gran trayectoria el empleo de esta tecnología para producción del polímero comercial PP.

Se elaboraron tablas de síntesis estequiométrica para cada tipo de polímero del PP, homopolímero, copolímero aleatorio y copolímero en bloque que se obtiene a través del proceso Novolen. Se pudo calcular las proporciones estequiométricas, balances de masa, rendimientos teóricos basados en el proceso Novolen para producción del polímero comercial PP reportado en las fuentes bibliográficas.

Se ejecutó los balances de masa estructurando la estequiometría propia de cada reacción de polimerización que son tres, principalmente la reacción de homopolimerización, copolimerización aleatoria y copolimerización en bloque del proceso Novolen.

Se comparó los rendimientos teóricos con los reportados en la literatura, y de forma alterna se determinó que existe una diferencia en el rendimiento del proceso Novolen con tecnología del cesionario Novolen Technology Holdings, C.V., mediante el empleo de dos patentes: No. 7459506, y la patente No. 7285608.

Se ejecutó un análisis de retro síntesis online en la plataforma SciFinder con el propósito de comparar las diferentes rutas de síntesis que constó de dos pasos de reacción para sintetizar la unidad polimérica 2,4-dimetilheptano, con un rendimiento medio de 63% la cual es una alternativa para la producción del PP.

La evaluación económica del proceso Novolen para equipos y maquinaria actualizada al momento 0 del proyecto asciende a \$ 95'013.445,67; los datos de la evaluación económica del proceso arrojados son positivos y poseen una factibilidad económica.

## Recomendaciones

Se recomienda no tomar en cuenta únicamente los flujos de alimentación, los flujos de salida, las conversiones o los rendimientos del proceso, también se debe tomar en cuenta variables específicas dentro del reactor como catalizadores, iniciadores y soportes del catalizador.

Se recomienda utilizar varias plataformas para los procesos de ingeniería inversa, la mejor plataforma fue *SciFinder* pero ya no está disponible para la Universidad de las Fuerzas Armadas Espe, se sugiere habilitar las licencias para su uso.

Se recomienda utilizar únicamente fuentes bibliográficas de los últimos 5 años ya que las referencias bibliográficas de catalizadores, aditivos, agentes coadyuvantes, se encuentran desactualizados en virtud de la innovación tecnológica y empleo de nuevas y mejores materias primas.

Realizar un estudio con mayor profundidad del proceso Novolen para determinar la factibilidad y su implementación en nuestro país, a través de la parte experimental del proceso.

## Bibliografía

- Amaya, E., Molina, F., & Sanchez, M. (2018). *Producción de Polipropileno*. Universidad Nacional de Cuyo.
- Carraher, C. (2017). *Introduction to Polymer Chemistry* (P. CRC (ed.); Fourth). Taylor & Francis Group.
- Corey, E. J., & Cheng, X.-M. (1995). *The logic of chemical synthesis*. John Wiley & Sons, Inc.
- Cornejo, L. (2018). *Proceso de fabricación del polipropileno. Catalizadores*. Nuevas Tecnologías y Materiales. <https://nuevastecnologiasymateriales.com/proceso-de-fabricacion-del-polipropileno-catalizadores/>
- Corporación Financiera Nacional, C. (2021). *Ficha Sectorial Fabricación de productos plásticos*. <https://www.cfn.fin.ec/wp-content/uploads/downloads/biblioteca/2022/fichas-sectoriales-1-trimestre/Ficha-Sectorial-Fabricacion-de-Productos-de-Plastico.pdf>
- Gebhart, H., Huber, K., Boss, C., & Ruppertsberg, L. (2008). *Segmented agitator reactor* (Patent No. 7459506 B2). <https://patents.justia.com/patent/7459506>
- Guidotti, S., Morini, Giampiero Esposito, S., Mignogna, Alessandro Pater, J. T. M., Piemontesi, F., & Brita, D. (2017). *Catalyst components for the polymerization of olefins* (Patent No. ES2624923T3). <https://patents.google.com/patent/ES2624923T3/en>
- Himmelblau, D. M. (1997). *Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química* (Sixth Edit). Prentice-Hall, Inc. A Simon & Schuster Company.
- Inquimicol, S. A. S. (2022). *Acetato de Isoamilo*. Industria Química Colombina. <https://inquimicol.com/esteres/22/acetato-de-isoamilo>
- Karian, H. (2003). *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites* (Second Edi). Marcel Dekker, Inc.
- Kircheldorf, H., Oskar, N., & Swift, G. (2005). *Handbook of Polymer Synthesis* (Second Edi). Marcel Dekker, Inc.

- Koltzenburg, S., Maskos, M., & Nuyken, O. (2017). *Polymer Chemistry*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-49279-6>
- Maier, C., & Calafut, T. (1998). *Polypropylene The Definitive User's Guide and Databook*. Plastics Design Library a division of William Andrew Inc.
- Marin, V., & Razavi, A. (2008). *Isotactic-atactic polypropylene and methods of making same* (Patent No. US 7470759 B2).  
<https://patents.google.com/patent/US7470759B2/en?q=US7470759B2>
- Nicholson, J. (2006). *The Chemistry of Polymers* (Third Edit). The Royal Society of Chemistry.
- Ohtaki, H., Iwama, Y., Kashimoto, M., Kato, T., & Ushioda, T. (2011). *Transition metal compound, catalyst for olefin polymerization containing the same, and method for producing propylene/ethylene-o-olefin block copolymer by using the catalyst* (Patent No. US7906599B2). <https://patents.google.com/patent/US7906599B2/en?q=US7906599B2>
- Ojeda, M. (2011). *Tecnología de los plasticos*. Polipropileno.  
<https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/06/polipropileno.html>
- Painter, P., & Coleman, M. (1996). *Fundamentos de Ciencia de Polimeros Un Texto Introductorio* (F. M. J. Berridi & J. J. Iruin (eds.)). CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group.
- Plastic Europe, O. (2021). *Plastic - the Facts*. <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/12/Plastics-the-Facts-2021-web-final.pdf>
- Schottek, J., Paczkowski, N., Winter, A., & Sell, T. (2007). *Metallocene ligands, metallocene compounds and metallocene catalysts, their synthesis and their use for the polymerization of olefins Abstract* (Patent No. US 7,285,608 B2).  
<https://patents.google.com/patent/US7285608B2/en?q=US+7%2C285%2C608+B2>
- Seider, W., Seader, J. D., Lewin, D., & Widagdo, S. (2004). *Product and Process Design Principles Synthesis, Analysis and Evaluation* (Third Edit). by John Wiley & Sons, Inc. All

rights reserved.

Serrano, F., & Mijares, E. (2015). *Introducción a la Ciencia de los Polímeros*. D.R. ©2015, Universidad de Guadalajara.

Seventh Sense Research Group, S., & International Journal of Applied Chemistry, I. (2022). *Indexación*. <https://www.internationaljournalsrg.org/IJAC/indexing.html>

Sita, Lawrencehang, W. (2008). *Process for Preparation of Polyolefins Via Living Coordinative Chain Transfer Polymerization* (Patent No. US20110028654A1).  
<https://patents.google.com/patent/US20110028654A1/en?q=20110028654+1>

Uah, P. (2022). *Prácticas de laboratorio*. Tecnología de Polímeros.  
[https://portal.uah.es/portal/page/portal/GP\\_EPD/PG-MA-ASIG/PG-ASIG-66329/TAB42351/praclabo.htm](https://portal.uah.es/portal/page/portal/GP_EPD/PG-MA-ASIG/PG-ASIG-66329/TAB42351/praclabo.htm)

Vogel, A. I., Tatchell, A. R., Fumis, B. S., J., H. A., & P.W.G., S. (1996). *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry* (Fifth edit). Prentice Hall.

Voskoboynikov, A., Ryabov, A., Nikulin, M., Lygin, A., Uborsky, D., Coker, C., & Canich, J. A. (2006). *Halogen substituted heteroatom-containing metallocene compounds for olefin polymerization* (Patent No. US7868197B2).  
<https://patents.google.com/patent/US7868197B2/en?q=US+7%2C868%2C197+B2+>

Yamaguchi, T., Tanaka, J., Otsuzuki, S., Thoi, Y., Nagahashi, K., Yamahira, N., Ikenaga, S., Krzysztof, S., & Kamio, K. (2007). *Process for production of syndiotactic propylene polymer* (Patent No. US20100069588A1).  
<https://patents.google.com/patent/US20100069588A1/en?q=US+2010%2F0069588+A1>

**Anexos**