

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

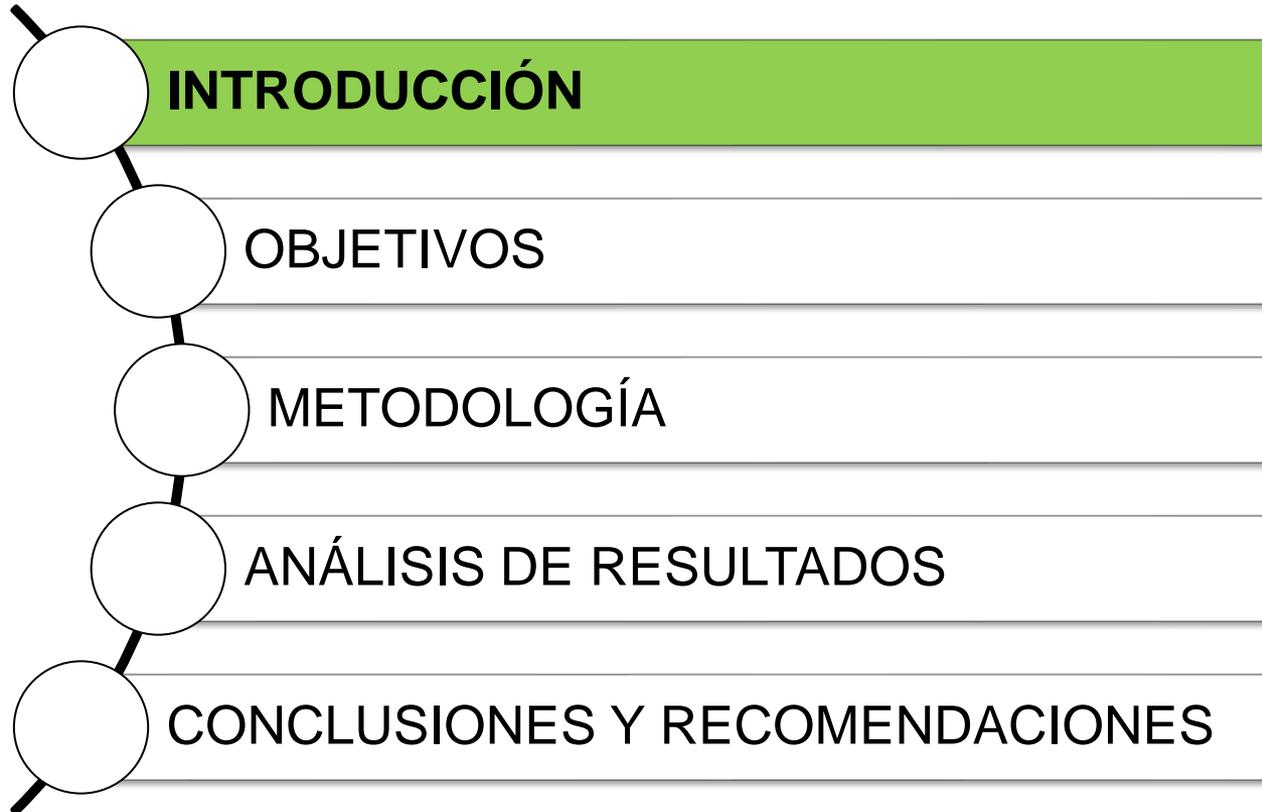
**Trabajo de Unidad de Integración Curricular, previo a la
obtención del título de Petroquímico**

**TEMA: “Cálculo de las proporciones estequiométricas,
balances de masa, rendimientos reales y teóricos del polímero
comercial cloruro de polivinilo (PVC).”**

**Elaborado por:
Garzón Villagómez, Romina Nikole**

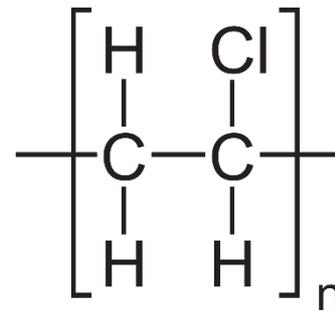
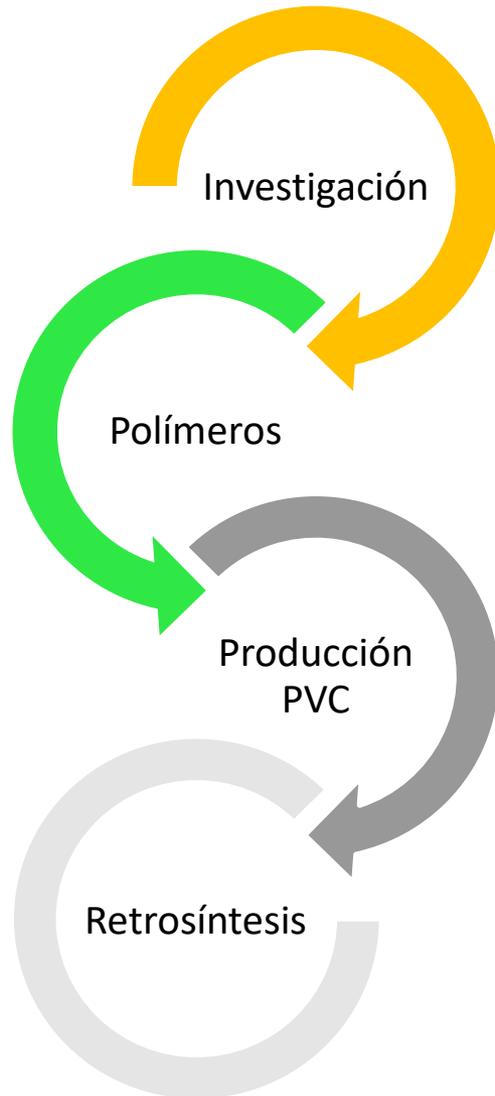
**Tutor del Proyecto:
Ing. Santana Romo, Fabián Mauricio, PhD.**





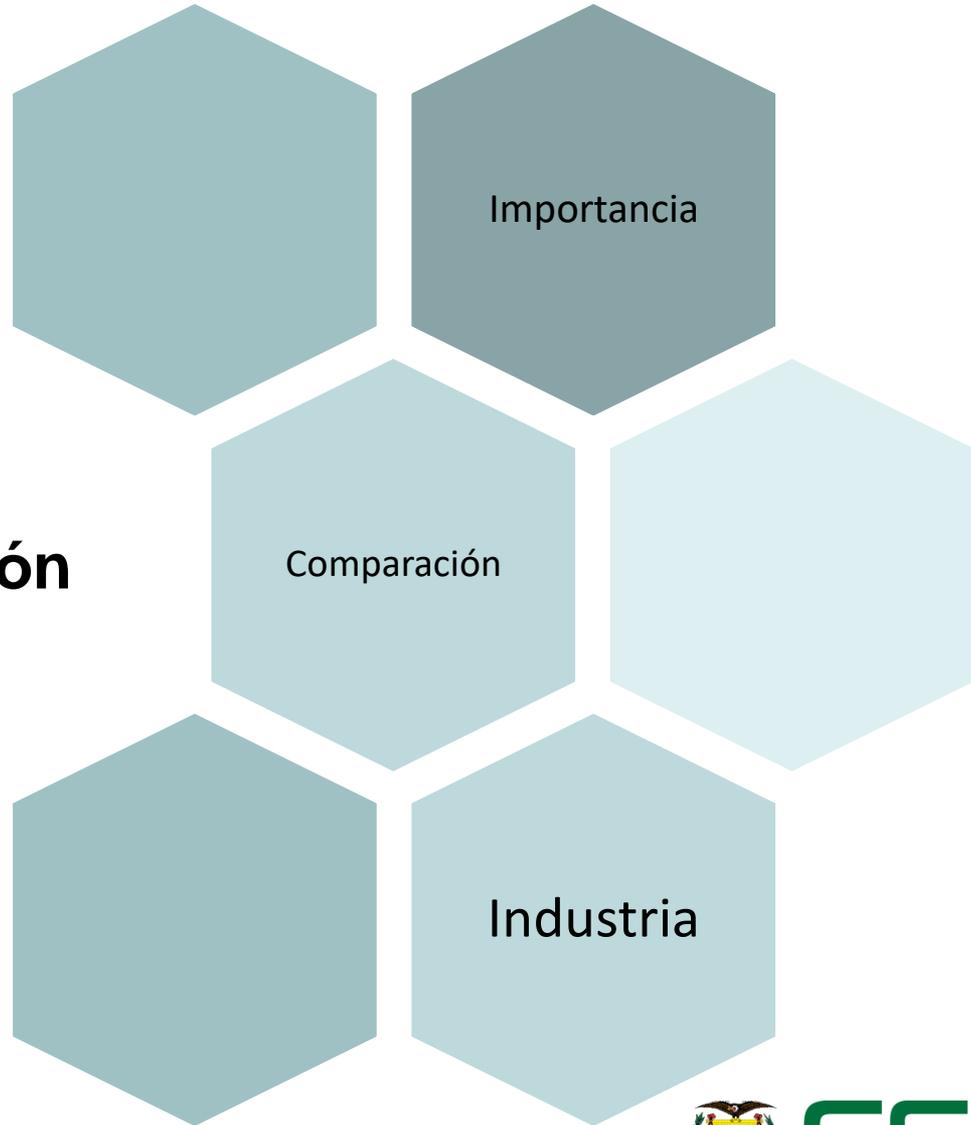
INTRODUCCIÓN

3



INTRODUCCIÓN

Justificación



INTRODUCCIÓN

Fundamentación teórica

5

Producto Interno Bruto (PIB), economía y consumo de polímeros

Métodos para la Síntesis de Polímeros

Poli(cloruro de vinilo) PVC

Balance de materia

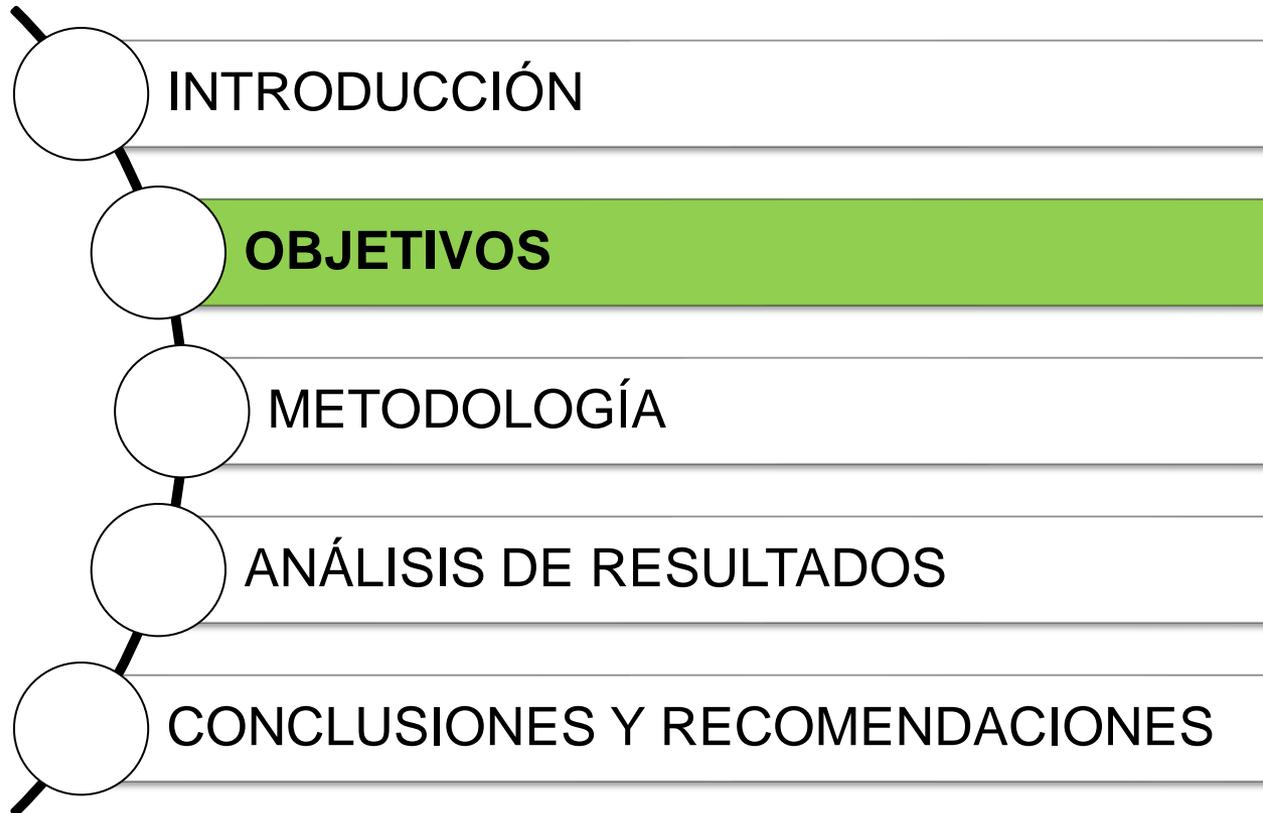


INTRODUCCIÓN

Balances de materia dentro de la industria Petrolera

Refinería





Objetivo general

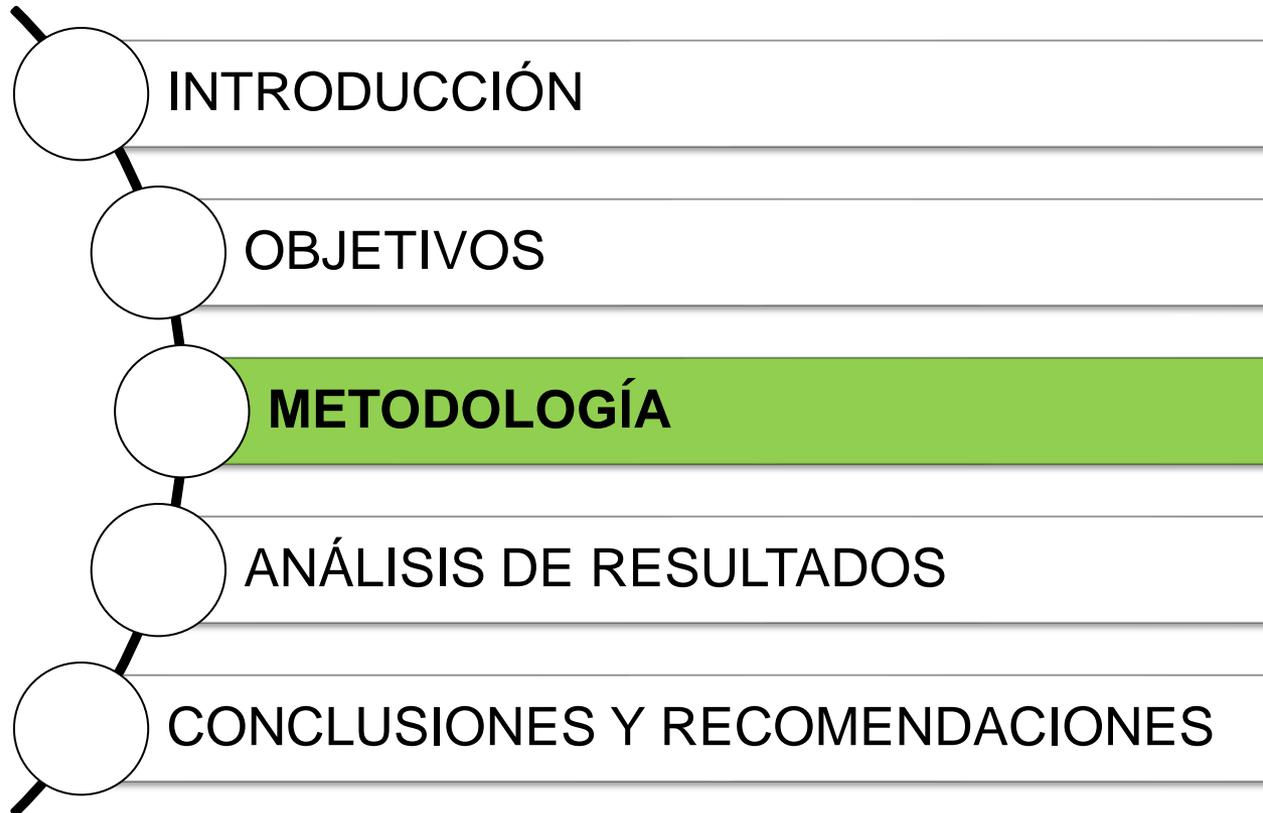
Comparar las proporciones estequiométricas, balances de masa, rendimientos reales y teóricos del polímero comercial PVC.



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 la reacción.
- Contrastar los rendimientos teóricos con los reportados en la literatura.
- Ejecutar un análisis de retrosíntesis online con propósito de comparación.
- Interpretar las reacciones químicas y los mecanismos de reacción mediante la ingeniería inversa.





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

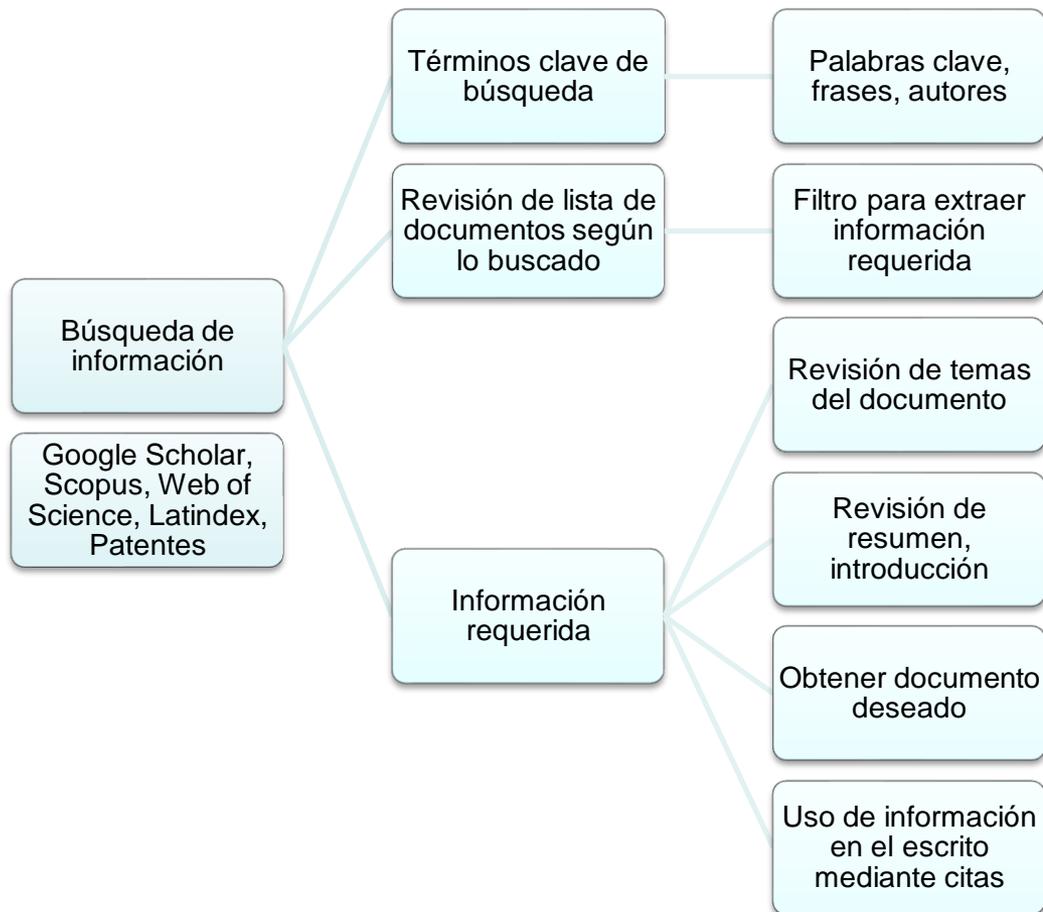


Figura 1. Esquema de búsqueda de información bibliográfica



Mejora de rendimientos del polímero con respecto a las variables reportadas

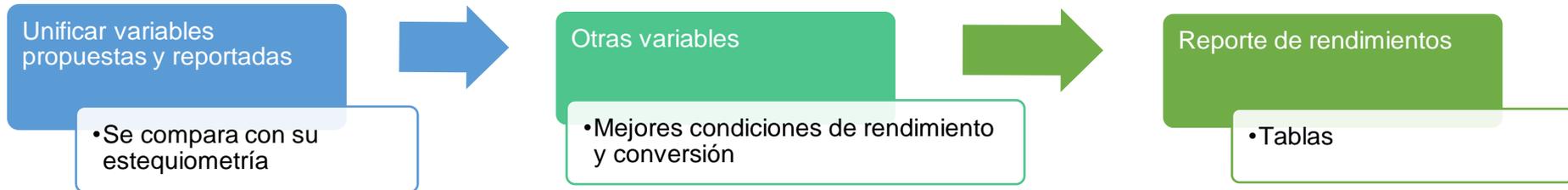


Figura 2. Esquema de pasos para la mejora de un proceso



Ejecutar un análisis de retro síntesis online con propósito de comparación

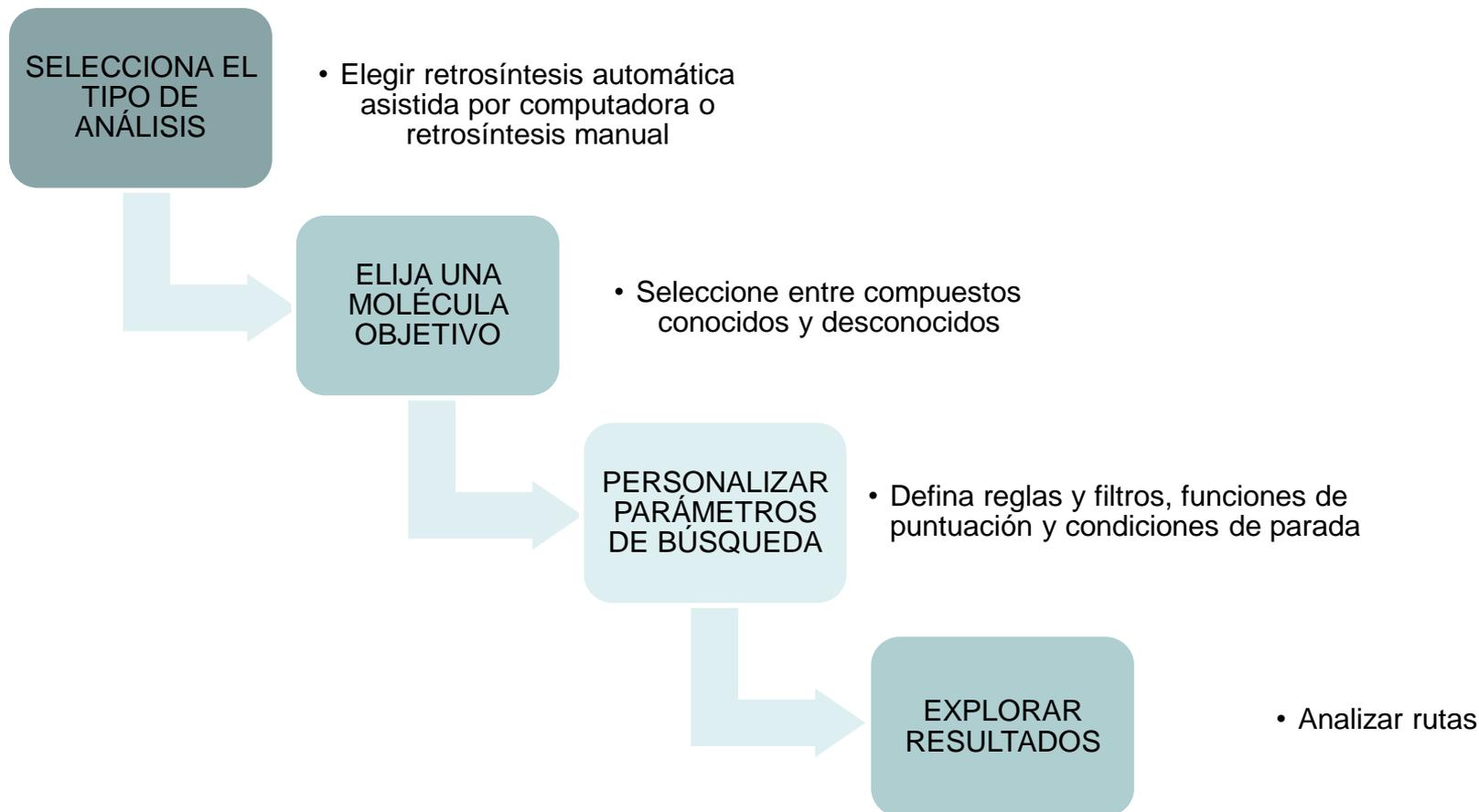
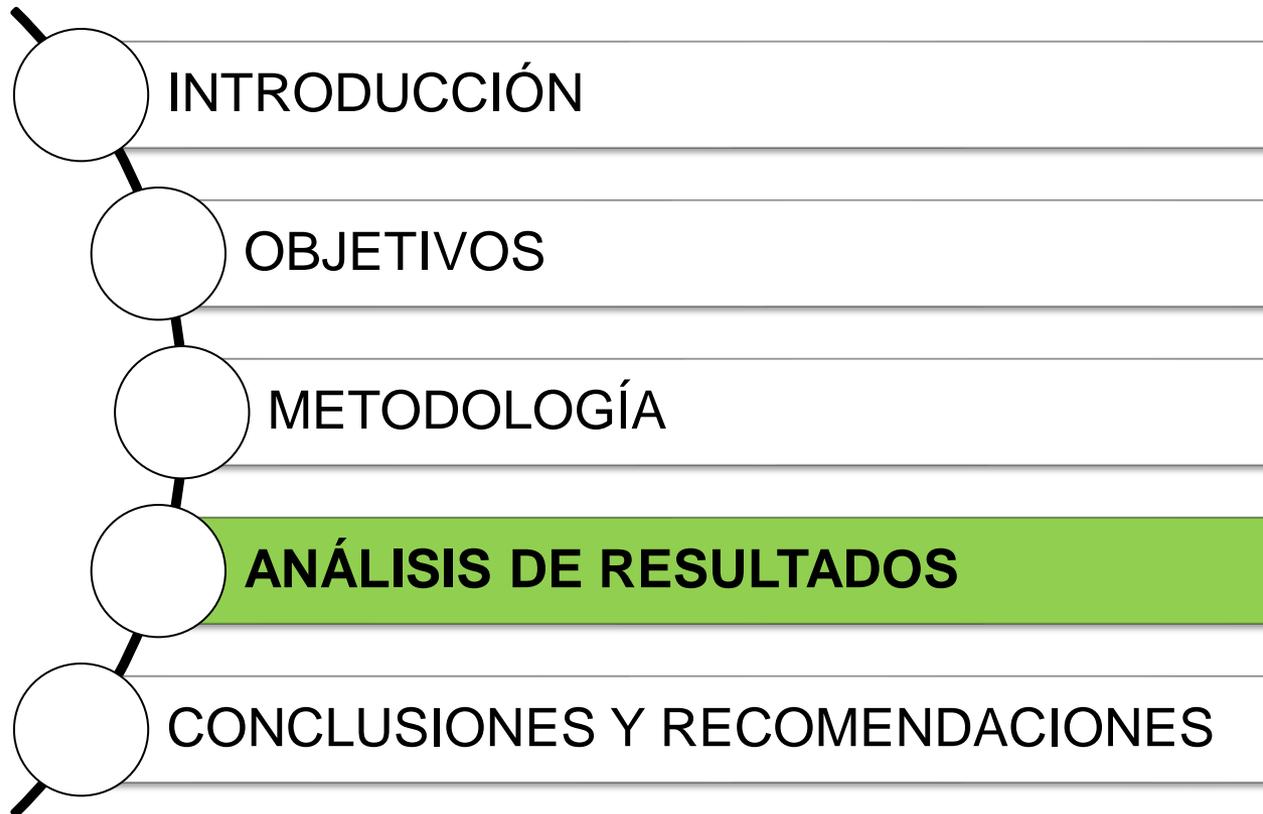


Figura 3. Esquema de ejecución de un análisis de retrosíntesis

CONTENIDO



Factor	Método de polimerización			
	Masa	Solución	Emulsión	Suspensión
Solubilidad del iniciador	Soluble en VC	Soluble en VC	Insoluble en VC	Insoluble en VC
Aditivo	Ninguno	Solvente	Agua, emulsionante	Agua, agente dispersante
Agitación	No necesario	No necesario	Necesario	Necesario
Control de temperatura	Difícil	Posible	Fácil	Fácil
Aislamiento de PVC	Recuperación de VC	Eliminación de disolvente	Eliminación de emulsionante	Eliminación de agente dispersante
Tamaño de partícula de PVC (μm)	60-300	<0,1	0,1	20-300

Tabla 1. Comparación de métodos de polimerización por radicales de cloruro de vinilo (VC)

Endo, K., *Progress in Polymer Sciencia.*, **2002**, 27(10), 2021–2054.



Contraste de la información reportada en las fuentes bibliográficas

16

Patente	Agentes de suspensión	Catalizadores	Conversión (%)	Solvente
(Amano et al., 1990)	Alcohol polivinílico (PVA)	-		Agua
(Seymour, 1955)	Proteína o goma	peróxido de hidrógeno y persales,	80-85	Agua
(Chesler et al., 1973)	PVA, celulosa	peróxidos orgánicos, peroxidicarbonatos, hidroperóxidos y azo compuestos.	-	-
(Marshall et al., 1978)	PVA o gelatina, bicarbonato de sodio	Peróxidos	75-95	Agua
(Toshihiko & Amano, 1995)	PVA, celulosa	-	75-98	Agua
(Martyak & Nicholas, 2010)	PVA	-	60-85	Metanol

Tabla 2. Comparación de la información de diferentes patentes



Ejemplo No.	8149	8331	8338	8330
Aditivo de carga	TCE	IBA	IBA	IBA
Partes, monómero pph	1	0,5	0,25	0,5
NaHSO ₃ , monómero pph	-	-	-	0,183
Reacción				
Tiempo de reacción, h	13	12	12	11
Conversión, %	92	88	95	93
Tasa de polimerización, #/h	1,21	1,16	1,25	1,34
Viscosidad inherente	0,731	0,665	0,752	0,629

Tabla 3. Una comparación de TCE con varios aldehídos como agentes de transferencia de cadena

Marshall R. A., *et al.*, 1978, *Patent No. US4187363A*



Grado de polimerización 1000 (valor K: 66)	
CVM	100 partes
Agua (desmineralizada)	120 partes
Agente de suspensión (PVA, entre otros.)	0,05 – 0,10 partes
Iniciador (compuestos de peroxi, entre otros.)	0,03 – 0,16 partes
Conversión	85 – 90%

Tabla 4. Proceso de polimerización en suspensión del CVM convencional

Tabla 5. Proceso de polimerización en suspensión del CVM modificado

Reactivos	Partes
CVM	100
H ₂ O	142
Agente de suspensión	0,45
Catalizador	0,15
Bicarbonato de sodio	0,15
Agente de transferencia de cadena	0,30

Saeki Y. & Emura T., *Progress in Polymer Science.*, **2002**, 27(10), 2055–2131.

Marshall R. A., *et al.*, **1978**, Patent No. US4187363A



Ejecución de los balances de masa estructurando la estequiometría propia de la reacción

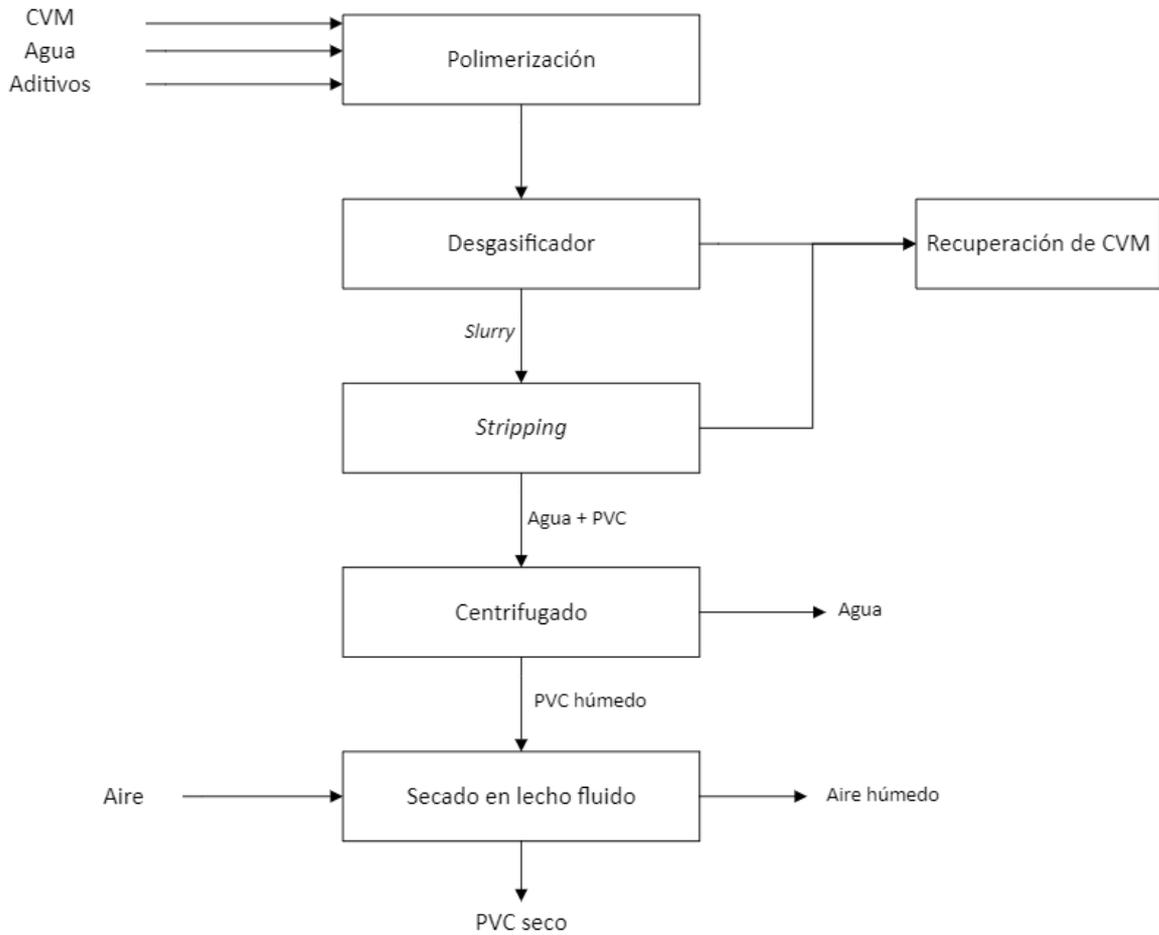


Figura 4. Diagrama de bloque del proceso de PVC simplificado

Canales C., Guía de mejores técnicas disponibles en España del sector de DCE, CVM y PVC., 2003.

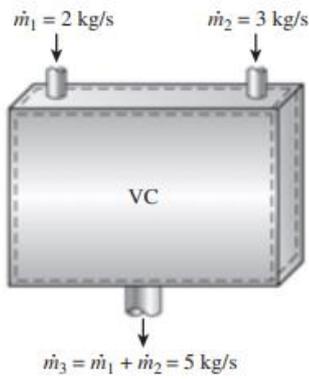


Reporte mediante tablas los datos obtenidos para cada conversión



Entradas			Salidas		
Comp	Corrientes	Caudales másicos (ton/año)	Comp	Corrientes	Caudales másicos (ton/año)
CVM	1	66437,50	PVC seco	13	55907,15
Agua	2	8636875,00	Aire húmedo	14	564,71
Aditivos	3				
TOTAL		8703312,50	TOTAL		56471,87

Tabla 6. Balance de masa con un 85% de conversión

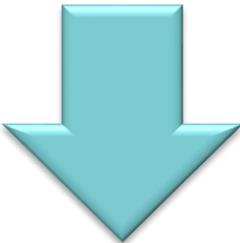


Entradas			Salidas		
Comp	Corrientes	Caudales másicos (ton/año)	Comp	Corrientes	Caudales másicos (ton/año)
CVM	1	66437,50	PVC seco	13	62484,46
Agua	2	8636875,00	Aire húmedo	14	631,15
Aditivos	3				
TOTAL		8703312,50	TOTAL		63115,62

Tabla 7. Balance de masa con un 95% de conversión

Reporte mediante tablas los datos obtenidos para cada conversión

$$\% \text{ rendimiento} = \frac{\text{Flujo molar del producto}}{\text{Flujo molar de la alimentación}} \times 100\%$$



Flujo de entrada de CVM (kmol/año)	Conversión (%)	Flujo de salida de PVC seco (kmol/año)	Rendimiento (%)
1063000	85	894514,5	84,15
1063000	95	999751.5	94,05

Tabla 8. Rendimientos globales para cada conversión de CVM a PVC





Conversiones	Flujo de entrada	Flujo mejorado	Tratamiento
85 (C1)	8703312,5 (F1)	55907,15	T1
85 (C1)	11314306,3 (F2)	72679,30	T2
86 (C2)	8703312,5 (F1)	56564,88	T3
86 (C2)	11314306,3 (F2)	73534,35	T4
88 (C3)	8703312,5 (F1)	57880,35	T5
88 (C3)	11314306,3 (F2)	75244,45	T6
95 (C4)	8703312,5 (F1)	62484,46	T7
95 (C4)	11314306,3 (F2)	81229,80	T8

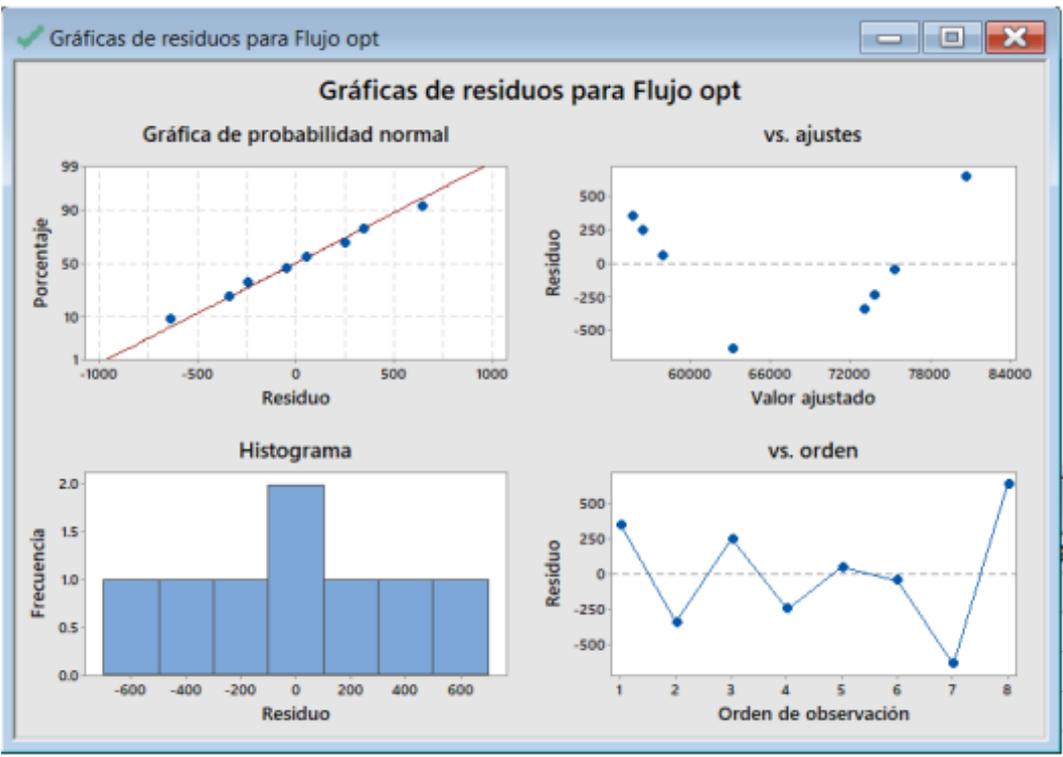
Tabla 9. Datos ingresados en el *software* Minitab



Análisis de la conversión y flujos de entrada para evaluar las fuentes de variabilidad



Minitab®



Fuente	Grados de libertad	Valor p
Conversión	3	0.004
Flujo entrada	1	0.000
Error	3	
Total	7	

Tabla 10. Tabla de resultados Anova

Figura 5. Gráficas resultantes de la prueba Anova



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA



Conversión	Media	Agrupación
C4	71857.1	A
C3	66562.4	B
C2	65049.6	B
C1	64293.2	B

Tabla 9. Tabla de resultados de la prueba Tukey

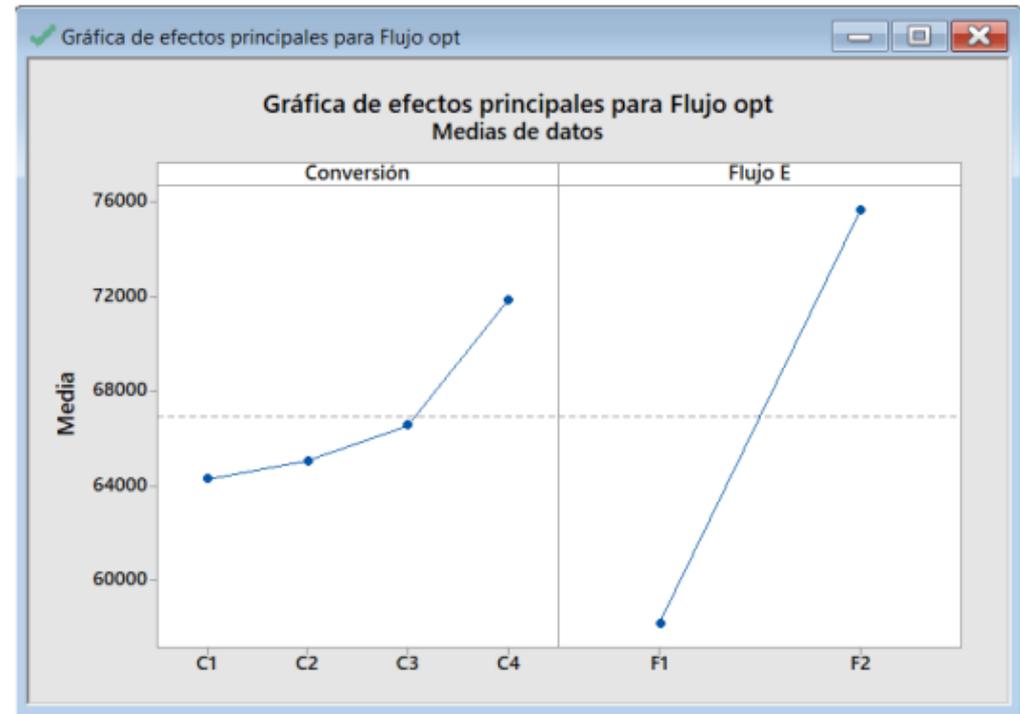


Figura 11. Gráfica de resultados de la prueba de Tukey



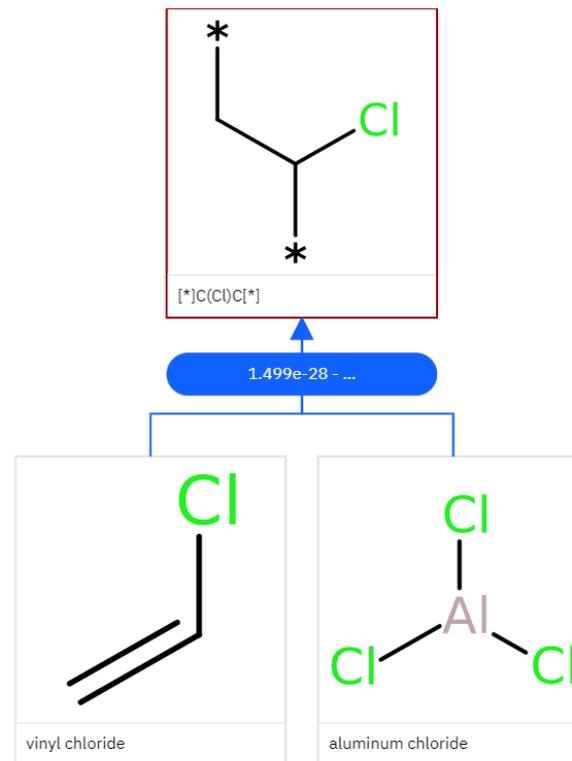
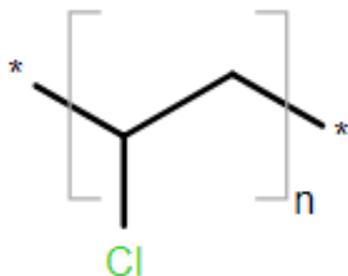
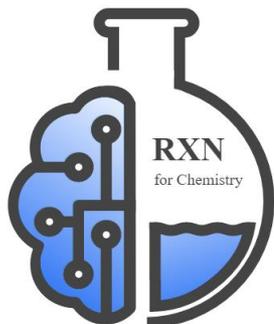


Figura 6. Target y Retrosíntesis de PVC realizada en IBM RXN

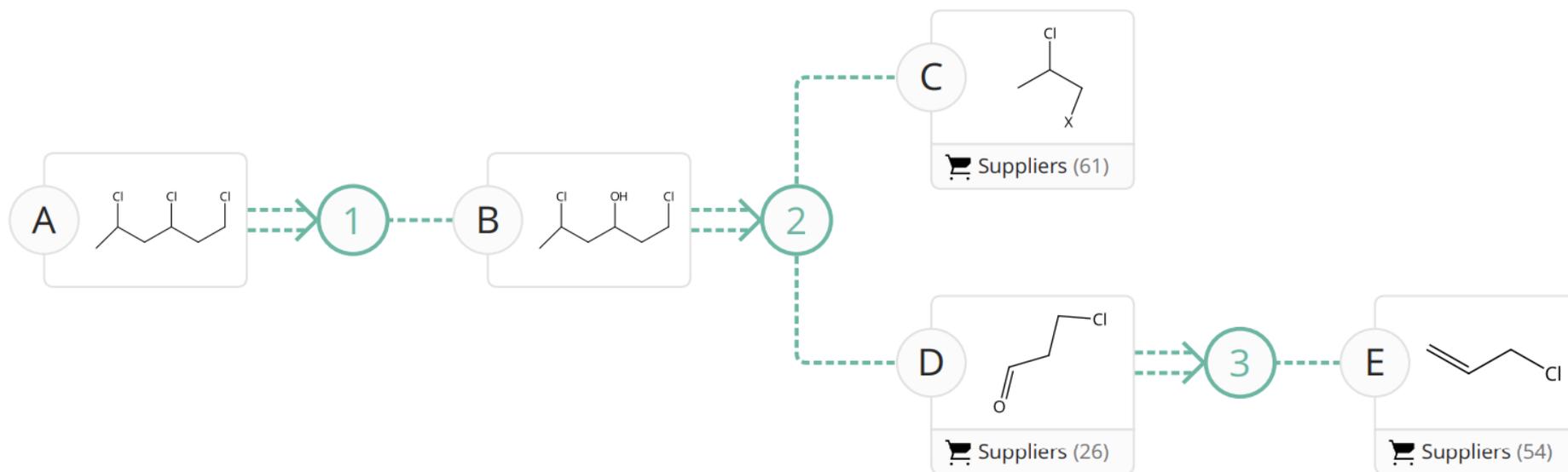
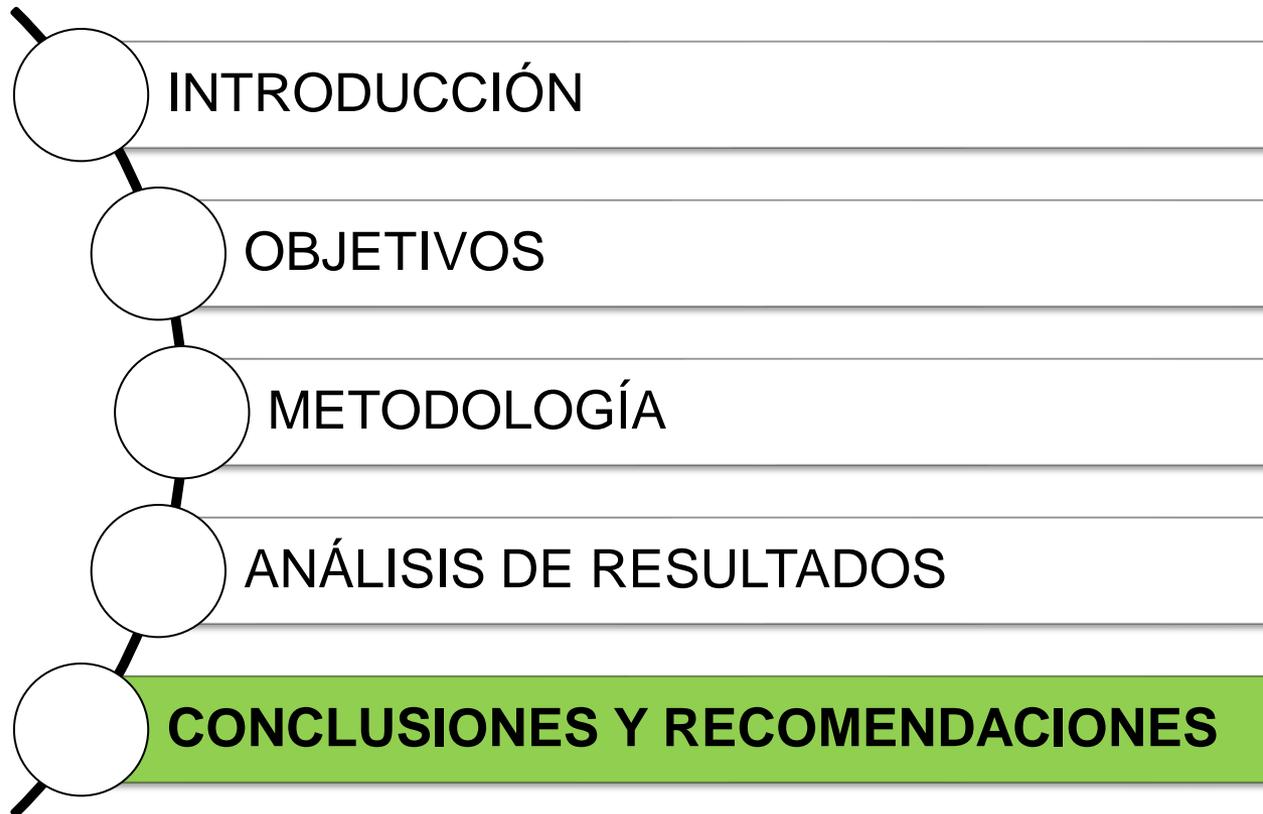


Figura 7. Retrosíntesis de PVC realizada en SciFinder

CONTENIDO



- Se recolectó información necesaria para la ejecución de los **balances de masa**, encontrando que los **diagramas de bloques** son similares en la mayoría de fuentes bibliográficas, coincidiendo que el PVC se obtiene generalmente a gran escala mediante la técnica de polimerización por **suspensión**, misma que forma parte del proceso de crecimiento de la cadena mediante **radicales libres**, debido a su condición física de agitación mecánica generalmente el agua es utilizada como un solvente.
- Se **compararon** patentes y artículos científicos, determinando que en la mayoría de los estudios se utilizó los mismos aditivos, el CVM en general tiene una **conversión** del 85 al 95% a PVC, tomando al agente de suspensión al IBA para mejorar el proceso con una conversión de hasta el 95%.



- Se obtuvo información de las primeras patentes existentes, puesto que en estas se presenta toda la información necesaria para la ejecución de los balances de masa, las patentes actuales realizan pruebas de carácter físico modificando las propiedades del PVC para darle mayor estabilidad, basadas en antecedentes de patentes de investigaciones previas.
- La técnica estadística análisis de varianza ANOVA muestra la influencia del isobutiraldehído (IBA) en el aumento de la conversión para valores mayores al 85%, en la que según Tukey la conversión máxima que se alcanza es de 95% pero no existe relación alguna con el aumento en los flujos de entrada.



GRACIAS





**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**

**TEMA: “Cálculo de las proporciones estequiométricas,
balances de masa, rendimientos reales y teóricos del polímero
comercial cloruro de polivinilo (PVC).”**

**Elaborado por:
Garzón Villagómez, Romina Nikole**

**Tutora del Proyecto:
Ing. Santana Romo, Fabián Mauricio, PhD.**

