



Cálculo de las proporciones estequiométricas, balances de masa, rendimientos reales y teóricos del polímero comercial poliestireno (PS).

Bustillos Buenaño, Josselyn Karolina

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

Latacunga, 14 de agosto de 2022



Reporte de verificación de contenido

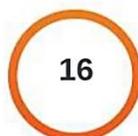
COPYLEAKS

Bustillos_Josselyn_UIC_corregido.docx

Scanned on: 2:21 August 15, 2022 UTC



Overall Similarity Score



Results Found



Total Words in Text



Escaneado electrónicamente por:
FABIAN
MAURICIO
SANTANA ROMO

Identical Words	223
Words with Minor Changes	37
Paraphrased Words	94
Omitted Words	3129

.....
Ing. Santana Romo, Fabián Mauricio PhD.
 C. C.: 1802925139
Director



Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Certificación

Certifico que el trabajo de integración curricular: **“Cálculo de las proporciones estequiométricas, balances de masa, rendimientos reales y teóricos del polímero comercial poliestireno (PS)”** fue realizado por la señorita **Bustillos Buenaño, Josselyn Karolina**, 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 del 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, **Bustillos Buenaño, Josselyn Karolina**, con cédula de ciudadanía N° 0550305460 declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de integración curricular: **“Cálculo de las proporciones estequiométricas, balances de masa, rendimientos reales y teóricos del polímero comercial poliestireno (PS)”** 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 del 2022

.....
Bustillos Buenaño, Josselyn Karolina
C.C.: 055030546



Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Autorización de Publicación

Yo **Bustillos Buenaño, Josselyn Karolina**, con cédula de ciudadanía N° 0550305460, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de integración curricular: **“Cálculo de las proporciones estequiométricas, balances de masa, rendimientos reales y teóricos del polímero comercial poliestireno (PS)”** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi/nuestra responsabilidad.

Latacunga, 14 de agosto del 2022

.....
Bustillos Buenaño, Josselyn Karolina
C.C.: 0550305460

Dedicatoria

Este trabajo lo dedico a mis padres, José y Norma, que son un pilar fundamental en mi vida y quienes me han acompañado con amor y paciencia en cada etapa de mi crecimiento personal y académico. A mi hermana Sara por su cariño y apoyo incondicional. A mi sobrino Mateo, que alegrado mis días desde su llegada a mi vida.

Agradecimientos

Quiero agradecer a Dios por brindarme la fortaleza y sabiduría necesaria para culminar mi carrera universitaria y cumplir con mis aspiraciones personales.

A mis padres por todo su esfuerzo y sacrificio por hacer de mí una mejor persona, por todo su amor, paciencia y apoyo incondicional durante los malos momentos, especialmente a mi madre que siempre ha sabido como reconfortarme y animarme a seguir adelante.

A mi hermana por ser mi ejemplo a seguir y por su apoyo durante mi crecimiento personal, a mi sobrinito quien se ha convertido en una parte muy importante en mi vida.

A mis mejores amigas Pamela y Gabriela, quienes me han acompañado desde la infancia, y con quienes he pasado muchos de mis mejores momentos. A Alex y Andrés por su apoyo durante estos años en la universidad.

A Richard por su constante apoyo, cariño y paciencia.

A mi tutor de UIC PhD. Fabián Santana, por compartir su conocimiento durante el desarrollo de este proyecto para lograr el mejor de los resultados.

ÍNDICE DE CONTENIDO

Caratula	1
Reporte de verificación de contenido.....	2
Certificación	3
Responsabilidad de Autoría.....	4
Autorización de Publicación	5
Dedicatoria	6
Agradecimientos.....	7
índice de contenido	8
índice de tablas.....	16
índice de figuras	18
Resumen.....	22
Abstract	23
Capítulo I	24
Generalidades	24
Antecedentes.....	24
Planteamiento del problema.....	25
Justificación e importancia	25
Objetivos.....	26
<i>Objetivo General</i>	26

<i>Objetivos específicos</i>	27
Hipótesis	27
Variables dependientes e independientes.....	27
<i>Variables Independientes</i>	27
<i>Variables dependientes</i>	27
Capitulo II Fundamentación teórica.....	28
Demanda de polímeros en el mercado	28
Industrias centradas en el uso polímeros	28
<i>Plásticos</i>	28
<i>Fibras</i>	28
<i>Caucho</i>	29
<i>Recubrimientos</i>	29
Materias primas comunes para la fabricación de polímeros.....	29
Conceptos básicos.....	30
<i>Polímero</i>	30
<i>Oligómero</i>	31
<i>Representación de las estructuras poliméricas</i>	31
<i>Nomenclatura de los polímeros</i>	32

	10
Aditivos	33
Morfología de los polímeros	33
Estereoquímica	33
Propiedades de los polímeros relacionadas a su estructura	34
Polímeros cristalinos.....	34
Polímeros amorfos	35
Transición y estado vítreo.....	35
Pesos moleculares de los polímeros	35
Promedio en número (Mn) y Promedio en peso (Mw).....	36
Medición de pesos moleculares.....	37
Poliestireno (PS).....	37
Monómero estireno.....	38
Propiedades del PS	39
Propiedades físicas.....	39
Propiedades químicas	39
Propiedades mecánicas.....	40
Propiedades térmicas	41
Propiedades ópticas	42

Producción de Poliestireno	42
<i>Métodos de polimerización de PS</i>	42
Polimerización en masa	42
Polimerización en suspensión	43
<i>Reacciones químicas para obtención de PS</i>	43
Polimerización radicalaria	43
<i>Polimerización iónica</i>	46
Tipos de poliestireno	46
<i>Poliestireno de uso general (GPPS)</i>	46
<i>Poliestireno expandido (EPS)</i>	47
<i>Poliestireno de alto impacto (HIPS)</i>	47
<i>Poliestireno sindiotáctico (SPS)</i>	48
Capítulo III Metodología.....	49
Revisión del estado del arte de los reactivos, catalizadores, agentes coadyuvantes y aditivos a utilizarse en la síntesis del polímero PS.....	49
<i>Creación y elaboración de la lista de bibliografía referente al polímero PS</i>	50
<i>Contraste y comparación de la información con artículos científicos</i>	51

<i>Contraste de la información obtenida con lo reportado por las industrias nacionales e internacionales</i>	<i>52</i>
Elaboración de tablas de síntesis estequiométrica para cada tipo de metodología encontrada.....	53
<i>Elaboración de una tabla de formato</i>	<i>54</i>
<i>Contraste de la información reportada en las fuentes bibliográficas</i>	<i>54</i>
<i>Elaboración de tablas con respecto a la estequiometría de los artículos y procesos industriales.....</i>	<i>56</i>
Ejecución de los balances de masa estructurando la estequiometría propia de cada reacción	57
<i>Búsqueda de las reacciones de polimerización del PS</i>	<i>58</i>
<i>Elaboración de un diagrama de la polimerización del PS.....</i>	<i>59</i>
<i>Reporte de las condiciones específicas del PS.....</i>	<i>61</i>
<i>Ejecución de cálculos para el balance global del proceso.....</i>	<i>61</i>
<i>Búsqueda de todas las variables faltantes para completar el proceso</i>	<i>62</i>
<i>Comparación de rendimientos del PS con respecto a las variables reportadas.....</i>	<i>63</i>
<i>Reporte mediante tablas de los datos obtenidos para cada reacción de polimerización.....</i>	<i>63</i>
Explicación y detalle de los rendimientos reportados en la literatura.	64

<i>Búsqueda de los rendimientos teóricos del polímero en condiciones industriales y de laboratorio.....</i>	65
<i>Reporte de las condiciones de los rendimientos en cuanto a las nuevas técnicas o tecnologías utilizadas en la industria.....</i>	66
<i>Elaboración de una tabla de comparación entre los rendimientos de todo lo reportado.....</i>	66
<i>Ejecutar un análisis de retro síntesis online con propósito de comparación.</i>	67
Reporte del producto final	68
<i>Búsqueda de una plataforma con el fin de realizar una retro síntesis del producto final</i>	69
<i>Interpretar las reacciones químicas y los mecanismos de reacción mediante ingeniería inversa</i>	70
Reporte mediante tablas los datos obtenidos para cada reacción de polimerización...71	
Capitulo IV Resultados	72
Revisión del estado del arte de los reactivos, catalizadores, agentes coadyuvantes y aditivos a utilizarse en la síntesis del polímero PS.....	72
<i>Creación y elaboración de la lista de bibliografía referente al polímero PS.....</i>	72
<i>Contraste y comparación de la información referente al PS</i>	77
<i>Contraste de la información obtenida con lo reportado por las industrias nacionales e internacionales.....</i>	80

Elaboración de tablas de síntesis estequiométrica para cada tipo de metodología encontrada.....	83
<i>Elaboración de una tabla de formato</i>	83
<i>Contraste de la información reportada en las fuentes bibliográficas</i>	83
Ejecución de los balances de masa estructurando la estequiometría propia de cada reacción	86
<i>Búsqueda de las reacciones químicas referentes al proceso de polimerización del polímero PS.....</i>	86
<i>Elaboración de un diagrama de acuerdo con el proceso de polimerización del compuesto PS.....</i>	90
<i>Reporte de las condiciones específicas del compuesto PS.....</i>	94
<i>Realización de los cálculos del balance global del proceso</i>	96
<i>Búsqueda de todas las variables faltantes para completar el proceso</i>	101
<i>Comparación de rendimientos del polímero con respecto a las variables reportadas y propuestas</i>	102
Explicación y detalle de los rendimientos reportados en la literatura	103
<i>Reporte de las condiciones de los rendimientos en cuanto a las nuevas técnicas o tecnologías utilizadas en la industria.....</i>	103
<i>Elaboración de una tabla de comparación entre los rendimientos de todo lo reportado.....</i>	104

Ejecutar un análisis de retro síntesis online con propósito de comparación.....	107
Reporte del producto final	108
<i>Búsqueda de una plataforma con el fin de realizar una retro síntesis del producto final</i>	<i>108</i>
<i>Interpretar las reacciones químicas y los mecanismos de reacción mediante ingeniería inversa</i>	<i>109</i>
<i>Reporte mediante tablas los datos obtenidos para cada reacción de polimerización</i>	<i>111</i>
Capítulo V Conclusiones y recomendaciones	116
Conclusiones.....	116
Recomendaciones.....	118
Bibliografía	119
Anexos.....	125

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 <i>Propiedades físicas del PS</i>	39
Tabla 2 <i>Resistencia química del PS</i>	40
Tabla 3 <i>Propiedades mecánicas del PS</i>	41
Tabla 4 <i>Tabla guía para comparación de procesos consultados por literatura</i>	54
Tabla 5 <i>Lista de referencia bibliográficas de las patentes de producción de PS</i>	73
Tabla 6 <i>Lista de referencia bibliográficas de correspondientes a patentes de producción de EPS</i>	74
Tabla 7 <i>Lista de referencia bibliográficas de correspondientes a patentes de producción de HIPS</i>	74
Tabla 8 <i>Lista de referencia bibliográficas de correspondientes a patentes de producción de SPS</i>	74
Tabla 9 <i>Reporte de materias primas de PS</i>	83
Tabla 10 <i>Datos recopilados de la literatura</i>	84
Tabla 11 <i>Datos recopilados de la literatura</i>	84
Tabla 12 <i>Datos recabados de la literatura</i>	85
Tabla 13 <i>Reactivos para efectuar la polimerización estireno a granel</i>	95
Tabla 14 <i>Datos de entrada de proceso</i>	95

Tabla 15 <i>Datos de conversión</i>	96
Tabla 16 <i>Composiciones de los flujos de entrada para la obtención del polímero</i>	102
Tabla 17 <i>Datos registrados con el uso de diferentes iniciadores</i>	102
Tabla 18 <i>Datos de la prueba ANOVA</i>	104
Tabla 19 <i>Análisis de varianza</i>	105
Tabla 20 <i>Resultados de la prueba de rangos múltiples de Fisher</i>	107
Tabla 21 <i>Tabla de resumen de flujos molares</i>	111
Tabla 22 <i>Tabla de resumen de flujos molares</i>	111
Tabla 23 <i>Flujos molares de las corrientes para la producción del polímero</i>	112
Tabla 24 <i>Flujos de las corrientes para la producción de polímero</i>	112
Tabla 25 <i>Flujos molares de las corrientes para la producción del polímero</i>	113
Tabla 26 <i>Flujos de las corrientes para la producción de polímero</i>	113
Tabla 27 <i>Flujos molares de las corrientes para la producción del polímero</i>	114
Tabla 28 <i>Flujos de las corrientes para la producción de polímero</i>	114
Tabla 29 <i>Rendimientos globales de los diferentes casos de reacción</i>	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 <i>Principales empresas productoras de plásticos a nivel internacional</i>	30
Figura 2 <i>Representación gráfica del polímero PS</i>	32
Figura 3 <i>Molécula quiral</i>	34
Figura 4 <i>Reacción de iniciación utilizando estireno</i>	44
Figura 5 <i>Reacción en configuración cabeza-cola y cabeza-cabeza</i>	45
Figura 6 <i>Reacción de terminación para producción de PS</i>	45
Figura 7 <i>Método de búsqueda en bases de datos online</i>	50
Figura 8 <i>Ejemplo de indexaciones de revistas científicas</i>	51
Figura 9 <i>Diagrama de flujo para realizar el contraste de información</i>	52
Figura 10 <i>Comparaciones del PIB</i>	53
Figura 11 <i>Factores generales que intervienen en los métodos de polimerización del PS</i>	55
Figura 12 <i>Diagrama de resumen para recopilar datos estequiométricos consultados</i>	56
Figura 13 <i>Resumen de flujos de entradas y salida del sistema de reacción</i>	58
Figura 14 <i>Resumen del proceso de búsqueda de reacciones para la producción de PS</i>	59
Figura 15 <i>Diagrama de flujo de materias primas</i>	60
Figura 16 <i>Diagrama de resumen de la reacción de polimerización</i>	61

Figura 17 <i>Proceso para desarrollar el balance másico</i>	62
Figura 18 <i>Esquema de pasos para la optimización de un proceso</i>	63
Figura 19 <i>Métodos de polimerización</i>	64
Figura 20 <i>Diagrama de resumen para el contraste de rendimientos teóricos y reales</i>	65
Figura 21 <i>Resultados esperados de la elaboración de las tablas de comparación</i>	67
Figura 22 <i>Cuadro de resumen para el análisis de retro síntesis</i>	68
Figura 23 <i>Esquema para el reporte del producto final</i>	69
Figura 24 <i>Páginas web consideradas para realizar la retrosíntesis</i>	69
Figura 25 <i>Selección de la plataforma de retrosíntesis</i>	70
Figura 26 <i>Conversión en función del tiempo</i>	78
Figura 27 <i>Comportamiento de la conversión por la variación de volumen de disolvente</i>	79
Figura 28 <i>Conversión a altas temperaturas en presencia de diferentes iniciadores de polimerización</i>	80
Figura 29 <i>PIB correspondiente a la actividad de fabricación de plásticos en Estados Unidos</i> ..	81
Figura 30 <i>Distribución de empresas por provincias</i>	82
Figura 31 <i>PIB reportado de la manufactura productos de plástico y caucho</i>	82
Figura 32 <i>Iniciación de la reacción radicalaria</i>	87
Figura 33 <i>Etapa de propagación</i>	87

Figura 34 <i>Etapa de terminación</i>	88
Figura 35 <i>Reacciones involucradas en la polimerización iónica del PS</i>	89
Figura 36 <i>Reacción de polimerización por coordinación del PS</i>	89
Figura 37 <i>Diagrama de polimerización a granel de PS</i>	90
Figura 38 <i>Configuración de la zona de reacción</i>	91
Figura 39 <i>Proceso para producción continua de PS</i>	92
Figura 40 <i>Diagrama de flujo para producción de PS por lotes</i>	94
Figura 41 <i>Diagrama de flujo utilizado en el balance másico de producción de PS</i>	96
Figura 42 <i>Balance másico en el mezclador</i>	97
Figura 43 <i>Balance másico en el reactor 1</i>	98
Figura 44 <i>Balance másico en el reactor 2</i>	98
Figura 45 <i>Balance másico en el devolatizador</i>	99
Figura 46 <i>Balance másico en el condensador</i>	100
Figura 47 <i>Balance másico en la extrusora</i>	101
Figura 48 <i>Reactor Kneader para la polimerización a granel</i>	103
Figura 49 <i>Gráfica para analizar la probabilidad normal</i>	105
Figura 50 <i>Gráfica para analizar la varianza constante</i>	106

Figura 51 <i>Gráfica para analizar la independencia</i>	106
Figura 52 <i>Interpretación de la unidad repetitiva en el polímero PS en SciFinder</i>	108
Figura 53 <i>Interpretación de la molécula PS en IBM RXN for Chemistry</i>	108
Figura 54 <i>Interpretación de la molécula PS en IBM RXN</i>	109
Figura 55 <i>Interpretación de la molécula PS en IBM RXN</i>	110

Resumen

Se realizó una investigación bibliográfica a detalle referente a la producción del polímero comercial poliestireno (PS). Siendo que el PS es un termoplástico químicamente inerte, resistente al agua que posee propiedades térmicas que se caracterizan por presentar conductividades bajas y de resistencia química media. Se usa ampliamente en diferentes formatos cuando se usan aditivos o mediante la adición de una segunda unidad polimérica. Al ser un material incoloro de alta transparencia puede ajustarse a diversas aplicaciones, su uso más amplio consiste en la producción de materiales de embalaje, aislantes, material de construcción, envases alimenticios y de laboratorio, fabricación de carcasas entre otras. En Ecuador la cadena productiva en torno a los plásticos radica principalmente en la transformación del polímero, como la extrusión, inyección o soplado, que es la última etapa de la cadena productiva. Por tanto, es conveniente efectuar un estudio mediante el uso de fuentes de información bibliográfica como libros, artículos científicos y patentes, para el planteamiento de un diagrama de flujo y recopilación de variables importantes para desarrollar los balances másicos que serán utilizados para el análisis del sistema de polimerización de estireno, mediante el estudio de patentes se estableció que el uso el iniciador 2,2-di(terc-butilperoxi)butano produce un rendimiento global de 86,33 por ciento, el cual puede que puede alcanzar hasta un 91,96 por ciento mediante el cambio de especie iniciadora y cuyo análisis se detalla en este trabajo.

Palabras clave: Poliestireno, conversión, rendimiento, polimerización, balance másico.

Abstract

A detailed bibliographic research was carried out on the production of the commercial polymer polystyrene (PS). PS is a chemically inert, water-resistant thermoplastic with thermal properties characterized by low conductivity and medium chemical resistance. It is widely used in different formats when additives are used or by adding a second polymeric unit. As it is a colorless material with high transparency, it can be adjusted to different applications. Its most widespread use consists of the production of packaging materials, insulators, construction material, food and laboratory containers, and the manufacture of casings, among others. In Ecuador, the production chain for plastics is mainly based on the transformation of the polymer, such as extrusion, injection or blow molding, which is the last stage of the production chain. Therefore, it is convenient to carry out a study through the use of bibliographic information sources such as books, scientific articles and patents, for the approach of a flow diagram and collection of important variables to develop the mass balances that will be used for the analysis of the styrene polymerization system, Through the study of patents it was established that the use of the initiator 2,2-di(tert-butylperoxy)butane produces an overall yield of 86.33 percent, which can reach up to 91.96 percent by changing the initiator species and whose analysis is detailed in this work.

Keywords: Polystyrene, conversion, yield, polymerization, mass balance.

Capítulo I

Generalidades

Antecedentes

Desde principios del año 1900, se tiene registros de que el estireno podía polimerizarse al estar expuesto al aire. Sin embargo, para ese año se desconocía el termino y dicho suceso se atribuía a la oxidación del monómero. En el año de 1839, se observó que la resina destilada *storax* proveniente del árbol turco al tratarse con carbonato de sodio en disolución se transformaba en una sustancia aceitosa llamada *estiroi* que al contacto de luz, aire y calor esta se parecía más a un caucho denominado metastirol lo que hoy en día conocemos como PS (Scheirs & Priddy, 2003).

El PS se fabrica de forma industrial desde el año de 1931, por la empresa BASF, se conocía que este compuesto es un polímero vítreo, con brillo, amorfo y con una gran facilidad de modelado, pero con ciertos defectos como resistencia química media y fragilidad. Posteriormente, se encontró una solución a estos problemas al fabricar PS de alto impacto por la polimerización con facilidad al exponerse a un tratamiento térmico o por la presencia de radicales libres. Las reacciones para producir PS son rápidas además generan cantidades considerables de calor, siendo el mayor inconveniente para su producción a gran escala dado que se podrían propiciar situaciones de riesgo que difícilmente podrían controlarse.

En un inicio se utilizaban reactores con la capacidad de soportar altas temperaturas, luego se incorporarían intercambiadores de calor para solucionar el problema. Otro reto a enfrentar era la polimerización anticipada para lo cual se utilizaron inhibidores de reacción, este mismo compuesto se utilizó al destilar etilbenceno para obtener un flujo constante de estireno para el proceso de polimerización, más tarde también se utilizaría craqueo del etilbenceno para este fin (Scheirs & Priddy, 2003).

La tecnología de fabricación del PS en Estados Unidos de América se vio obligada a mejorar mientras se desarrollaba la segunda guerra mundial debido a la escasez de caucho. Se invirtieron grandes sumas de dinero en investigaciones para obtener caucho sintético. Dow Monsanto y Koppers Chemical produjeron la exuberante cantidad de 180,000 toneladas de monómero estireno por año para compensar la necesidad de caucho en los frentes bélicos. Mas adelante en el año de 1943, ya se tendrían 15 plantas bien consolidadas para producción de caucho (Scheirs & Priddy, 2003).

Planteamiento del problema

Actualmente los polímeros intervienen en diferentes procesos de producción en la industria, ya sea agrícola, alimentaria, transporte, telecomunicaciones, farmacéutica entre otras. Los materiales poliméricos son indispensables para el desarrollo económico, tecnológico y científico del país. Por tanto, la industria dedicada a su fabricación busca constantemente mejorar su productividad para elaborar productos de calidad y precios asequibles.

El PS es un polímero termoplástico y uso de mayor frecuencia consiste en la fabricación de envases y aislantes térmicos. La cadena productiva en Ecuador en torno a los materiales poliméricos se centra principalmente en la etapa final de la cadena, siendo esta la transformación del plástico para obtener productos de venta al público, sin embargo, es posible explotar los recursos naturales disponibles en el país para la producir las materias primas necesarias la obtención de PS, de esta forma sería posible reducir las importaciones de plástico que se destinan la industria manufacturera.

Justificación e importancia

En vista a la constante necesidad por producir materiales poliméricos, la industria petroquímica al estar en la capacidad de trabajar con este tipo de materiales, busca constantemente mejorar los procesos de fabricación de, plásticos, fibras, cauchos y recubrimientos. Se ha considerado de importancia investigar los procesos de producción de PS

a partir de la polimerización del estireno mediante una revisión bibliográfica que incluya información tanto en el ambiente nacional como internacional.

Por tanto, se realizará la ejecución de los balances másicos involucrados en la síntesis industrial de PS con el objetivo de comparar los rendimientos de las reacciones involucradas en la polimerización del estireno, de esta forma es posible observar el volumen de producción de mayor rendimiento.

Por otra parte, cabe resaltar que los procesos de polimerización se ven influenciados por la presencia de catalizadores y aditivos, así como de las condiciones de operación, por lo que se considera importante hacer una revisión del estado del arte para generar una base de datos clara y resumida que reporte dicha información con el fin de comparar, analizar y posteriormente establecer variables de interés que intervengan en el proceso, de tal forma que se pueda observar una variación en el flujo masico correspondiente a la producción del PS.

Como resultado de investigación se reportarán gráficos, tablas y diagramas del flujo de procesos que mediante las habilidades adquiridas en la carrera de Petroquímica permitirán plantear una base de estudio para efectuar el contraste de los rendimientos del proceso de polimerización y así determinar la eficacia de los métodos de síntesis del PS. Además, se considera importante realizar un análisis de retro síntesis para complementar los resultados del producto final mediante tablas, gráficos, esquemas y diagramas de balances másicos.

Objetivos

Objetivo General

Calcular las proporciones estequiométricas, balances de masa, rendimientos reales y teóricos del polímero comercial poliestireno (PS).

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.
- Interpretar las reacciones químicas y los mecanismos de reacción mediante ingeniería inversa.

Hipótesis

Mediante el cálculo de las propiedades estequiométricas, balances máscicos y rendimientos reales y teóricos del polímero comercial PS se logrará tener una mejora en la producción, así como en el planteamiento de condiciones mejoradas para la obtención de mejores conversiones y rendimientos de las reacciones de síntesis a futuro.

Variables dependientes e independientes

Variables Independientes

Especies iniciadoras de reacción, proporciones estequiométricas, conversiones, rendimiento de reacción.

Variables dependientes

Polímero comercial PS, flujos de salida del PS.

Capítulo II

Fundamentación teórica

Demanda de polímeros en el mercado

Los polímeros se encuentran en el mercado desde hace algunas décadas y se ha observado que la necesidad por adquirir materiales poliméricos va en aumento. En Estados Unidos se estimó que la producción de polímeros sintéticos asciende a 53 millones de libras por año en forma de fibras, plásticos, caucho, elastómeros y recubrimientos. Por otra parte, se conoce que el 60% de los químicos producidos están destinados a usarse en la industria de los polímeros. Los productos químicos y poliméricos aportan al crecimiento de la economía debido a la gran cantidad de productos de uso cotidiano (Rodríguez et al., 2014).

Industrias centradas en el uso polímeros

Plásticos

Los materiales poliméricos que pueden ser modelados en condiciones de presión y temperatura se denominan como plásticos y se comercializan en mayor cantidad que los polímeros termoestables. La industria de los plásticos inicia en el año de 1907, con plásticos basados en las reacciones de formaldehído y fenol. El estireno, polietileno y el policloruro de vinilo se popularizaron por su gran demanda durante la segunda guerra mundial y no han dejado de producirse en grandes cantidades hasta la actualidad (Rodríguez et al., 2014).

Fibras

Las fibras se caracterizan por su flexibilidad media y alta resistencia a la tracción. La presencia de grupos polares provoca que las fuerzas intermoleculares sean elevadas, además son polímeros lineales simétricos. Las fibras sintéticas de poliéster y nailon se producen mayormente sobre las fibras naturales por la versatilidad que ofrecen para fabricar tejidos resistentes en la industria textil (Ebewele, 2000; Rodríguez et al., 2014).

Caucho

Los primeros indicios del uso del caucho empiezan con la extracción látex de la corteza de árboles para la fabricación de pelotas. Posteriormente se implementaría la incorporación de azufre el caucho pasaba a ser un material moldeable, impermeable y resistente que se usa principalmente en los neumáticos de vehículos (Rodríguez et al., 2014). Aproximadamente el 21% de la producción mundial de caucho sintético es de estireno-butadieno (SBR) que se destina a la fabricación de neumáticos o bandas de rodadura, se caracteriza por aportar propiedades antideslizantes, alta resistencia a la abrasión y tracción en mojado (Erman et al., 2013).

Recubrimientos

Los recubrimientos más allá de ser usados como decoración tienen la función principal de actuar como capas protectoras, estas pueden ser aceites insaturados o resinas. Los recubrimientos de SBR forman películas para revestir superficies al igual que las pinturas a base de látex. Se usan para la protección de estructuras arquitectónicas, acabados en autos y en general para prevenir la corrosión de superficies (Rodríguez et al., 2014).

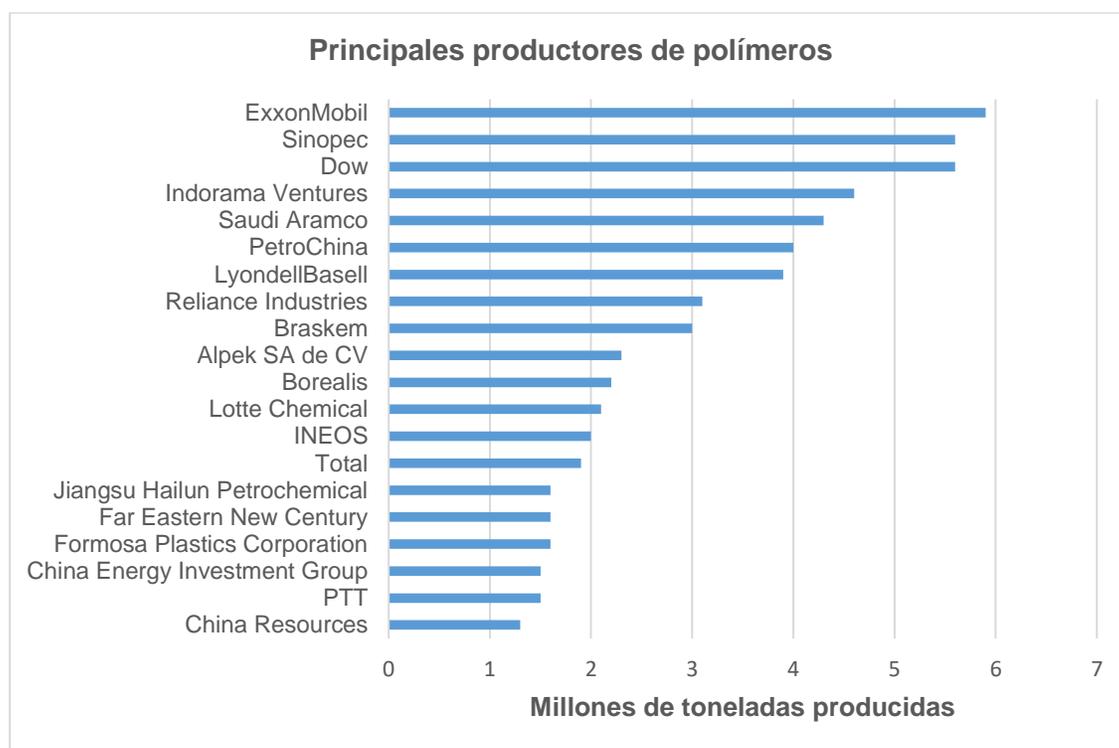
Materias primas comunes para la fabricación de polímeros

Uno de los productos más importantes para la síntesis de polímeros es el etileno, este se puede obtener por diversas fuentes por ejemplo de la recuperación del gas natural, conjuntamente con el cloruro de vinilo y estireno son precursores para la fabricación de los dos polímeros de mayor volumen de producción. Por otra parte, el butadieno y propileno son subproductos de la fabricación de etileno y también son la base de producción de cauchos, fibras, plásticos o recubrimientos (Rodríguez et al., 2014).

En la industria de producción de materiales poliméricos las principales empresas productoras de polímeros a nivel internacional se muestran en la Figura 1. Esta selección se centra en el volumen de producción comercial.

Figura 1

Principales empresas productoras de plásticos a nivel internacional



Nota. Tomado de (The plastic waste makers index).

Conceptos básicos

Polímero

Un polímero es una macromolécula conformada de varias unidades repetitivas llamadas monómeros conectados por enlaces covalentes. Los monómeros se unen para formar la cadena polimérica cuya extensión no tiene un límite definido en cuanto a la cantidad de unidades que la conforman. Para cuantificar la longitud de la cadena se utiliza el grado de

polimerización, que indica el número de veces que se repite el monómero en la cadena, este debe ser lo suficientemente grande para considerar que las propiedades fisicoquímicas del polímero permanezcan invariables cuando se incrementa una nueva unidad repetitiva, dado que se ha observado que en cadenas poliméricas cortas las propiedades tienden a cambiar significativamente mientras aumentan de tamaño (Koltzenburg et al., 2017).

Oligómero

El término oligo significa pocos, por tanto, los oligómeros son moléculas conformadas relativamente por pocas unidades monoméricas, por lo que tienen un bajo peso molecular. Los oligómeros no son resistentes como los polímeros para ser empleados en aplicaciones industriales y en la práctica en general, suelen producirse como residuos de las reacciones de polimerización (Rudin & Choi, 2013).

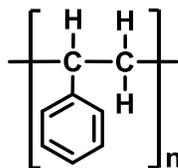
Se considera que un oligómero está constituido por una cadena de hasta cinco unidades monoméricas, este criterio es solo de carácter referencia no estricto en cuanto a la longitud del oligómero. El proceso por el cual se forman estas especies se denomina oligomerización, la principal diferencia de un polímero radica en que, si se elimina una de sus unidades monoméricas, sus propiedades cambian significativamente (Ertem, 2015).

Representación de las estructuras poliméricas

Las estructuras de los polímeros se representan comúnmente indicando entre corchetes la unidad que se repite a lo largo de la cadena, Figura 2. En la representación se debe indicar el grado de polimerización (n) que usualmente no se muestra en concreto cuando se trata de muestras comerciales (Rudin & Choi, 2013).

Figura 2

Representación gráfica del polímero PS



Nota. Representación gráfica del PS donde n es el grado de polimerización. Tomado de (Polymer Science and Engineering).

Nomenclatura de los polímeros

Para nombrar un polímero es necesario identificar la unidad repetitiva es decir el monómero que se encuentra entre corchetes, y agregar el prefijo poli. Un ejemplo es el poli(estireno) representado en la Figura 2, los paréntesis generalmente se omiten al escribir el nombre cuando se trata de homopolímeros en vista de que constan de una sola unidad repetitiva (Koltzenburg et al., 2017).

El uso de la molécula repetitiva para nombrar al polímero es arbitrario, cuando se tiene que nombrar un polímero cuyo monómero esté compuesto de más de una palabra o número se de agregar la palabra poli seguida de un paréntesis, por ejemplo, para nombrar el polímero derivado del compuesto 4-cloro-estireno el nombre es poli(4-cloroestireno) para descartar alguna posible ambigüedad que se pueda presentar (Ebewele, 2000).

Para nombrar isómeros estructurales y geométricos se usan los prefijos cis y trans antes de la palabra poli. La tacticidad se indica en el polímero utilizando los prefijos i (isostático), s (sindiotático) y a (atático) antes del prefijo poli. Los copolímeros se identifican separando sus monómeros en paréntesis (Ebewele, 2000).

Aditivos

Se denominan como sustancias modificadoras, estas se añaden a un material para cambiar sus propiedades, o como extensores para reducir su precio de fabricación. Los aditivos presentan aplicaciones en la industria de los plásticos, por ejemplo, como plastificantes. Su uso principal consiste en la superación de las limitaciones que presenta la resina base, frecuentemente para mejorar su flexibilidad y resistencia, además, estos se utilizan como agentes de soplado para la producción de plásticos espumados (Harper & Petrie, 2004).

Los aditivos plásticos están compuestos por moléculas orgánicas complejas como antioxidantes y estabilizadores, dependiendo del tipo de aditivo, estos pueden desempeñar diferentes funciones en el plástico como los tensioactivos que actúan como lubricantes, desmoldante, provee propiedades deslizantes a las matrices plásticas (Harper & Petrie, 2004).

Morfología de los polímeros

Estereoquímica

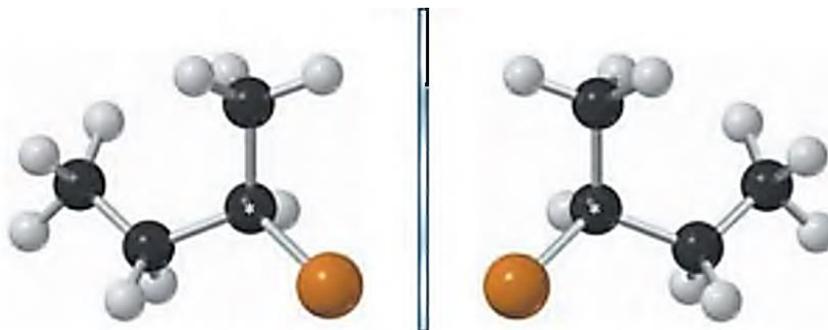
Se conoce como estereoquímica al estudio de la estructura de las moléculas en su forma tridimensional. Cuando un compuesto puro tiene la capacidad de lograr que el plano de la luz polarizada gire, se dice que dicho compuesto es ópticamente activo, entonces su imagen especular no es superponible a la estructura original, esta característica se denomina como quiralidad. Cabe resaltar que la molécula reflejada en la imagen especular es diferente, Figura 3, y se conoce como enantiómero (Pesce & Wiley, 2007).

Los enantiómeros tienen propiedades idénticas tanto físicas y químicas a excepción de su capacidad para girar la luz. El isómero que gira el plano de luz de forma antihoraria se denomina *levo* y cuando el isómero gira el plano hacia la derecha es *dextro*. Otra diferencia entre los enantiómeros radica en la diferencia de velocidad de reacción con otros compuestos quirales, puede que ambas reacciones a velocidades parecidas con diferencias insignificantes

o que un enantiómero reaccione con facilidad a una velocidad adecuada mientras que el otro no reacciona (Pesce & Wiley, 2007).

Figura 3

Molécula quiral



Nota. El gráfico muestra una molécula quiral de 2-bromobutano. Tomado de (Química Orgánica).

Propiedades de los polímeros relacionadas a su estructura

Se tiene conocimiento que las propiedades de los polímeros no dependen solo del tipo de monómero del que están compuestos sino también de su estructura, es decir de la estereoquímica de los enlaces, longitudes de la cadena, su capacidad para permanecer en estado amorfo o cristalino entre otros aspectos. En la gran mayoría de casos las propiedades de los polímeros se pueden modificar, por ejemplo, se puede controlar la tacticidad o la distribución del peso molecular. La mayoría de aplicaciones se centran en conseguir un polímero estable en cuanto a su morfología ante diferentes temperaturas (Mark, 2007).

Polímeros cristalinos

Los polímeros cristalinos presentan regiones ordenadas con la presencia de zonas particularmente desordenadas, por lo que se observa la coexistencia de regiones cristalinas y amorfas, pero con la característica de que estas se presentan en menor proporción. La

estructura química y geométrica se relaciona con la cristalinidad que presentan las cadenas de los polímeros (Su, 2013).

Polímeros amorfos

Cuando el polímero se encuentra en un estado amorfo el polímero es sólido similar a una pasta congelada donde los segmentos de las cadenas permanecen inmóviles. En este estado las deformaciones de algunas secciones, aunque sean pequeñas llevan a la fractura. Rn temperaturas menores de Tg el movimiento de los segmentos de la cadena no es posible y las moléculas no pueden cambiar sus posiciones relativas (Koltzenburg et al., 2017).

Transición y estado vítreo

El estado de transición se refiere al cambio reversible que sucede en un polímero amorfo, o en las regiones amorfas de un polímero cristalino cuando se somete a un incremento de temperatura y se caracteriza por un cambio repentino de un estado duro, frágil o vítreo a un estado más flexible o elastomérico. En la transición se ha observado que las cadenas que permanecen enredadas, enrolladas e inmóviles a temperaturas bajas giran y se deslizan entre sí. La temperatura de transición vítrea se denomina como Tg (Gooch, 2011).

Pesos moleculares de los polímeros

Entre las características más importantes de un polímero se encuentra el grado de polimerización y el peso molecular. Considerando que los materiales poliméricos están compuestos de macromoléculas de estructuras parecidas, sin embargo, sus pesos moleculares son diferentes por lo que un término más adecuado para describir esta característica es la polidispersidad. Debido a este motivo es necesario emplear métodos estadísticos donde el polímero se define por la distribución del peso de sus cadenas poliméricas. Estas cadenas pueden variar su peso por diferentes aspectos, uno de ellos son las condiciones en las que se desarrollan las reacciones de polimerización y las reacciones secundarias que se puedan

presentar. Por otra parte, las distribuciones moleculares se encuentran en función del número de moléculas del polímero o por el peso de cada molécula (Braun et al., 2013).

Promedio en número (Mn) y Promedio en peso (Mw)

El peso promedio en número para determinar el peso molecular del polímero, se centra en la sensibilidad de la detección del número de moléculas presentes en una muestra de polímero. Si N representa el número de moles, M_i es el peso molecular y la suma de todos los pesos de las moléculas se representa con W y la fracción en peso es w_i . El peso de promedio en número se obtiene en la Ecuación 1 y Ecuación 2 (Ravve, 2012).

$$W = \sum w_i = \sum M_i N_i \quad (1)$$

$$M_n = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} \quad (2)$$

Otra forma para encontrar el peso molecular, es el promedio en peso, donde se considera que cada molécula contribuye de acuerdo a su peso en particular, esta expresión se representa en la Ecuación 3 (Ravve, 2012).

$$M_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum N_i} \quad (3)$$

La distribución del peso molecular es la relación entre M_w y M_n , este aspecto es importante porque afecta a las propiedades de los polímeros. Cuando las cadenas poliméricas son similares o del mismo peso molecular el M_n es igual al M_w , por lo contrario, cuando se observan diferencias entre ambos promedios la distribución de tamaños moleculares es mayor. Cuando el polímero tiene una relación M_w/M_n igual a uno se dice que es un polímero monodisperso (Ravve, 2012).

Medición de pesos moleculares

Las propiedades de los polímeros como la solubilidad, adsorción en sólidos, resistencia, elasticidad, entre otras están relacionadas al peso molecular. Los métodos para determinar el peso molecular son relativos o absolutos. Un ejemplo de método absoluto es el uso de la viscosidad de materiales fundidos o de soluciones diluidas, siendo este el más empleado en la práctica, los métodos absolutos se pueden clasificar de acuerdo al tipo de media que cuantifican. Cabe resaltar que ningún método de medición de pesos es preciso debido a que para medir el peso de las moléculas por lo general se emplean métodos basados en la extrapolación (Rodriguez et al., 2014).

Poliestireno (PS)

El PS o en su nomenclatura IUPAC poli(1-feniletano-1,2-diilo), se caracteriza por ser un material transparente e incoloro utilizado en la industria debido a su bajo costo. Es una cadena formada por hidrocarburos con un grupo fenilo unido a un átomo de carbono, siendo un polímero aromático fabricado a partir del monómero estireno que se produce a partir de reacciones de polimerización radicalarias y el monómero estireno se obtiene de petróleo (Matsuda, 2011).

El PS es un termoplástico rígido que se encuentra en estado vítreo o sólido a temperatura ambiente, cuando se calienta por encima de su temperatura de transición vítrea, este tiene la capacidad de fluir y puede moldearse con facilidad o extruirse. Cuando se enfría retorna a su estado sólido con una capacidad de flexibilidad limitada, esta característica hace del PS un material ideal para ser usado en moldes y detalles finos. Además, este polímero puede tinturarse y su presentación comercial usual es en forma de láminas o gránulos para ser moldeados posteriormente (Matsuda, 2011).

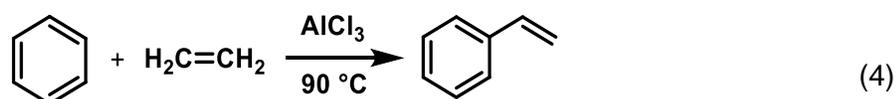
Entre las deficiencias que deben considerarse para el uso del PS es su baja resistencia al impacto y deficiente resistencia química, por tal razón, en el mercado existe diferentes presentaciones modificadas del PS para solucionar estos inconvenientes (Matsuda, 2011).

Para la fabricación del desarrollo del PS con propiedades mejoradas, se plantean diferentes procedimientos de producción, entre ellos se tienen métodos que consisten en la mezcla mecánica, polimerización en solución, polimerización a granel o polimerización en emulsión. De los métodos antes mencionados, la polimerización por emulsión es más frecuente debido a que proporciona un manejo de proceso sencillo, se considera de bajo costo y cumple con requisitos medioambientales (Haider et al., 2017).

El PS se utiliza para la elaboración de envases, tiene aplicaciones en el sector de construcción de edificaciones, electrodomésticos, electrónica y demás usos comerciales. Últimamente el sector de mayor uso de este polímero consiste en el envasado, dado que es un plástico que posee buenas cualidades estéticas (Haider et al., 2017).

Monómero estireno

También conocido como vinil benceno, se obtiene mediante los reactivos de benceno y etileno. El método usual por el cual el estiro, como se muestra en la Ecuación 4, se produce al pasar etileno bajo presión por el benceno, generalmente se usa un catalizador de cloruro de aluminio (Billmeyer, 2020).



Propiedades del PS

Propiedades físicas

Las propiedades que presenta el PS hacen posible que este material pueda ser utilizado en una variedad de aplicaciones (Wypych, 2016). En la siguiente tabla se enlistan algunas de las propiedades físicas del PS.

Tabla 1

Propiedades físicas del PS

Parámetro	Unidad	Valor
Densidad a 20 °C	g cm ⁻³	1,04 -1,06
Densidad aparente a 20 °C	g cm ⁻³	0.6
Transmitancia	%	89 - 90
Temperatura de fusión	°C	275
Punto de ablandamiento	°C	74
Temperatura de descomposición	°C	285
Temperatura de transición vítrea	°C	85 -102
Capacidad calorífica específica	J K ⁻¹ kg ⁻¹	1300
Energía libre superficial	mJ m ⁻²	38,3

Nota. Tomado de (Handbook of polymers).

Propiedades químicas

Las propiedades químicas del polímero incluyen la permeabilidad, resistencia química y resistencia a la intemperie. El PS al estar compuesto por hidrocarburos posee una característica hidrofóbica, en general es resistente a solventes polares y susceptible a solventes no polares, lo cual determina el grado de resistencia (Su, 2013).

Algunos solventes de uso común para el PS son el tolueno, percloroetileno, tetracloruro de carbono, MEK, dioxano, ciclohexanona, acetato de etilo. Por otra parte, el PS es insoluble o poco soluble en solventes como el ácido acético, acetona, alcoholes, éter etílico, hidrocarburos saturados (Wypych, 2016). De forma general se puede observar la resistencia química de diferentes tipos de solventes en la Tabla 2.

Tabla 2

Resistencia química del PS

Tipo de solvente	Resistencia química
Ácidos diluidos	*
Alcoholes	**
Álcalis	**
Hidrocarburos aromáticos	***
Hidrocarburos alifáticos	***
Hidrocarburos halogenados	***
Ésteres	***
Grasas y aceites	***
Cetonas	***

Nota. Esta tabla muestra la capacidad del PS para disolverse en otras sustancias. *Muy bueno.

Bueno. *Pobre. Tomado de (Handbook of polymers).

Propiedades mecánicas

Los comportamientos mecánicos del polímero dependen del diseño y síntesis por el cual se formó una determinada estructura química para obtener un polímero a una Tg, Tm, cristalinidad o reticulación específica. Las propiedades mecánicas de los polímeros se pueden representar en diagramas de tensión y deformación, este diagrama muestra el comportamiento

de elastómeros, plásticos flexibles, plásticos rígidos y fibras cuando se someten a diferentes magnitudes de tensión en N cm^{-2} (Su, 2013).

Los polímeros rígidos como el poli(metilmacrilato) que es un material transparente resiste altas tensiones y de baja deformación, por lo que se usa en aplicaciones parecidas al vidrio. El polietileno es flexible se deforma y rompe a una tensión elevada, por lo que su uso es más factible en películas de embalaje. PS no puede resistir tensiones altas en comparación como la fibra de poli(tereftalato de etileno), por lo que su uso no es factible para fabricar cuerdas o ropa (Su, 2013). Algunas propiedades físicas relevantes del PS se enlistan en la siguiente Tabla 3.

Tabla 3

Propiedades mecánicas del PS

Parámetro	Unidad	Valor
Resistencia a la tracción	MPa	40 - 66
Módulo de tracción	MPa	2250 - 3300
Elongación	%	2 - 3
Resistencia a la flexión	MPa	66 - 95
Módulo de flexión	MPa	3530 - 3630
Resistencia a la compresión	MPa	70
Módulo de Young	MPa	3000 - 3500

Nota. Tomado de (Handbook of polymers).

Propiedades térmicas

En su mayoría, los polímeros tienden a fluir a temperaturas cercanas a los 200 °C, esta característica es importante debido a que los productos derivados de los plásticos deben presentar una estabilidad térmica adecuada para no cambiar su estructura y dimensión cuando

son utilizados en tareas diarias o industriales al exponerse al calor. En el caso del PS se ha observado que su comportamiento a una temperatura de 25 °C presenta puede resistir una tensión moderadamente baja de 36 a 52 MPa con un porcentaje de elongación de entre 1,2 a 2,5 (Su, 2013).

La energía del enlace en la cadena del polímero determina la estabilidad térmica. Si se llegan a romper los enlaces debido a las vibraciones que provoca el aumento de la temperatura el polímero se degrada. En polímeros constituidos por monómeros que contienen ciclos soportan temperaturas elevadas antes de deformarse (Su, 2013).

Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de los polímeros varían en torno a su estructura. La propiedad óptica es pasiva cuando la transmisión, reflexión, entre otras características se ven invariables por la acción de fuerzas externas, al contrario, cuando la propiedad óptica del polímero es activa las propiedades cambian al exponerse a la luz o electricidad. El PS presenta una propiedad óptica de carácter pasivo, al ser un polímero aislante y amorfo tienden a ser incoloros y transparentes, con índices de refracción similares al aire, que no contiene electrones π deslocalizables (Su, 2013).

Producción de Poliestireno

Métodos de polimerización de PS

Polimerización en masa

La polimerización a granel se caracteriza por ser un proceso homogéneo, donde se emplean el monomero estireno sin diluir, esto asegura la reducción de la presencia de impurezas en el producto y altos rendimientos del reactor. Por otra parte, en este proceso se producen altas temperaturas debido a las altas energías de activación acompañado de elevadas viscosidades (Chanda, 2017).

Este tipo de producción depende netamente del monómero y un agente iniciador adecuado, es decir que sea soluble en el monómero, en algunos casos se utiliza un agente de transferencia, con el fin de controlar el peso molecular. Se denomina como una técnica sencilla, y se caracteriza por lograr altos rendimientos de polímero por volumen de reacción, así como, una fácil recuperación del monómero que no logro transformarse en el proceso (Magdy, 2019).

Polimerización en suspensión

En este método de polimerización se requiere que el monómero y el iniciador deben ser solubles en algún líquido que debe cumplir con los requerimientos deseados referentes a la transferencia de cadena, punto de ebullición mayor a la temperatura de polimerización, considerando que no debe ser muy elevado puesto que debe eliminarse con facilidad si se requiere. La presencia del disolvente provoca que el manejo de la temperatura sea más fácil, este tipo de metodología posibilita evitar los inconvenientes que se presentan en la polimerización en masa, como las altas temperaturas (Magdy, 2019).

El disolvente cumple la función de diluyente como medio reductor de viscosidad con la conversión, por otra parte, permite que la agitación del sistema sea más eficiente en cuanto a la transferencia de energía y disipación de calor. Este método presenta un limitante, dado que es útil cuando la aplicación final del PS es en solución para evitar la necesidad de eliminar el disolvente, así como la disminución del rendimiento (Chanda, 2017).

Reacciones químicas para obtención de PS

Polimerización radicalaria

También conocido como crecimiento en cadena, en este tipo de reacción se contemplan las etapas de iniciación, propagación y terminación. Cuando inicia la reacción existe la formación de radicales libres que se propagan al generar productos y terminan cuando dos radicales libres se encuentran. Las cadenas poliméricas se forman por el seguimiento de pasos repetitivos después de la inicialización donde se adicionan miles de monómeros (Uribe, 2010).

La polimerización de crecimiento en cadena se puede llevar a cabo por cuatro métodos distintos como polimerización a granel o en masa, polimerización en solución, polimerización en emulsión y polimerización en suspensión. Para la producción de PS se utiliza a nivel comercial la polimerización en masa y suspensión (Chanda, 2017).

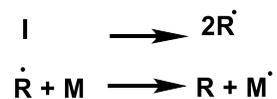
Reacción de iniciación

La reacción puede empezar por acción térmica o fotoquímica cuando por acción de la luz o calor el monómero de estireno se descompone en dos radicales libres, a su vez la creación de estos radicales origina la reacción de polimerización. Este método para iniciar la reacción es de uso frecuente en la industria, pero presenta una desventaja en la velocidad de producción de los radicales lo que ocasiona una polimerización lenta (Uribe, 2010). Dicha reacción se muestra en la Figura 4.

Los iniciadores se usan para producir radicales para asegurar que la cantidad de radicales sea la necesaria para producir una cantidad deseable de poliestireno. El iniciador se utiliza para reducir la temperatura de formación de los radicales libres y las sustancias usadas para este fin son los peróxidos como el *tert* butilo o agua oxigenada (Uribe, 2010).

Figura 4

Reacción de iniciación utilizando estireno



Nota. Donde I es el peróxido para iniciar la reacción, M es el monómero y R[·] es el radical de inicio. Tomado de (Los Polímeros).

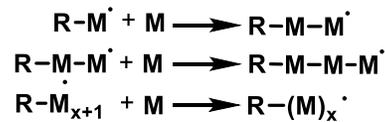
Reacción de propagación

En esta etapa se integran varios monómeros, como se observa en la Figura 5. La forma en la que la cadena se va estructurando puede variar por la disimetría en las moléculas de

estireno obteniéndose configuraciones diferentes ya sea como cabeza-cabeza o cabeza-cola (Uribe, 2010).

Figura 5

Reacción en configuración cabeza-cola y cabeza-cabeza



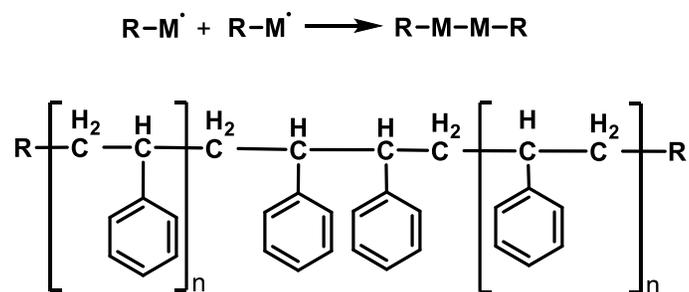
Nota. Tomado de (Los Polímeros).

Reacción de terminación

La terminación se da por adición, como se muestra en la Figura 6, donde los electrones dispares de un par de radicales que están en reacción se unen para formar el enlace covalente. En esta reacción se observa que ya no existen más radicales que posibiliten el crecimiento de la cadena (Uribe, 2010).

Figura 6

Reacción de terminación para producción de PS



Nota. Tomado de (Los Polímeros).

Inhibidores de reacción

Para finalizar con las reacciones de polimerización del PS, se suelen añadir compuestos para inhibir el crecimiento de la cadena polimérica cuando estos consumen todos los radicales

libres, debido a que presenta una mayor reactividad. Los inhibidores son los responsables de controlar el peso molecular y la distribución del peso molecular. Los inhibidores más comunes son p-benzoquinona y catecol (Wünsch, 2000).

Los compuestos denominados retardadores no inhiben la reacción, estos se caracterizan por reducir la velocidad de la reacción y se añaden con el fin de generar seguridad en el proceso, generalmente se usa oxígeno en pequeñas cantidades (Wünsch, 2000).

Polimerización iónica

Para formar PS por polimerización aniónica o catiónica, el grupo fenilo del estireno se comporta como un amortiguador de electrones, de tal forma que puede aceptar o donar electrones dependiendo de la carga de los centros vecinos. Por otra parte, el grupo vinilo se polariza con facilidad por la estabilidad de la resonancia del anillo aromático (Wünsch, 2000).

La obtención de PS por esta forma no es muy atractiva en comparación a su producción por polimerización radicalaria, debido a que presenta desventajas debido al uso de los catalizadores que se emplean por este método. Entre los inconvenientes se tiene que la velocidad de polimerización decrece a bajas temperaturas, los catalizadores son corrosivos debido a que se utilizan ácidos fuertes como BCl_3 , TiCl_4 o SnCl_4 . Por otra parte, La distribución de masa es inconsistente por lo que es difícil obtener polímero de alto peso molecular (Wünsch, 2000).

Tipos de poliestireno

Poliestireno de uso general (GPPS)

Se presenta como una resina termoplástica de PS atáctico lineal de alto peso molecular, aproximadamente su M_w es de 200000 a 300000 g/mol. Su T_g es de unos 100 °C. se produce por polimerización a granel en dispersión o solución. Para este proceso se emplean principalmente reactores de tanque agitado o reactores de flujo continuo. El GPPS se

transforma en productos comerciales mediante técnicas de moldeo por inyección o extrusión a temperaturas cercanas de 180 °C y 260 °C (Terashima, 2015).

Esta variante de PS se caracteriza por su alta transparencia y ligereza, alta rigidez, capacidad de moldeo mediana debido a su alta estabilidad térmica y buena controlabilidad. Así como excelentes propiedades térmicas presentando un alta resistividad y alta resistencia a la rotura eléctrica y resistencia química a bases y ácidos. Generalmente, el PS se usa principalmente para fabricación de envases, el empleo del GPPS se usa en vasos desechables, contenedores y envoltorios de alimentos, cajas de discos entre compactos entre otros (Terashima, 2015).

Poliestireno expandido (EPS)

Presenta una consistencia rígida, para obtener EPS se utilizan granos de PS y mediante la acción del calor su volumen aumenta hasta formar gránulos emulsionados que se unen uniformemente entre sí. Este material es aislante, por lo que se usa en diferentes instalaciones cuando se requiere disminuir el peso o incrementar el espacio útil de la misma. El aislante se caracteriza por ser refractario en el agua, es un material ligero y resiste la humedad y acidez del entorno donde se encuentra. Es de fácil manipulación y aplicación, además, es resistente a choques y se emplea principalmente en la industria dedicada a la refrigeración (Rapin, 2021).

Poliestireno de alto impacto (HIPS)

Con el propósito de mejorar las propiedades del poliestireno se añade caucho, generalmente se incorpora polibutadieno. De esta forma incrementa las propiedades en cuanto a resistencia al impacto y ductilidad. Este material es de bajo costo, y para producir objetos de este polímero se logra mediante el proceso de moldeo por inyección (Contreras et al., 2018).

El mejoramiento de la tenacidad del material se debe a la introducción de una fase gomosa en el polímero vítreo. El HIPS es un material polimérico endurecido que tienen un buen

equilibrio en cuanto a la rigidez y elasticidad, por este motivo se utiliza en el campo automotriz, embalajes, fabricación de electrodomésticos, entre otras aplicaciones (Wang et al., 2019).

Poliestireno sindiotáctico (SPS)

Este polímero se denomina como el primer plástico estirénico de ingeniería, se obtiene mediante el uso de complejos de titanio como catalizador. El SPS presenta propiedades diferentes al PS convencional, este caso el SPS es un material muy resistente a las fisuras por tensión y tiene una excelente resistencia química, sin embargo, es frágil al igual que el PS por lo que se suele añadir endurecedores de caucho o refuerzos de fibra de vidrio (Scheirs & Priddy, 2003).

Capítulo III

Metodología

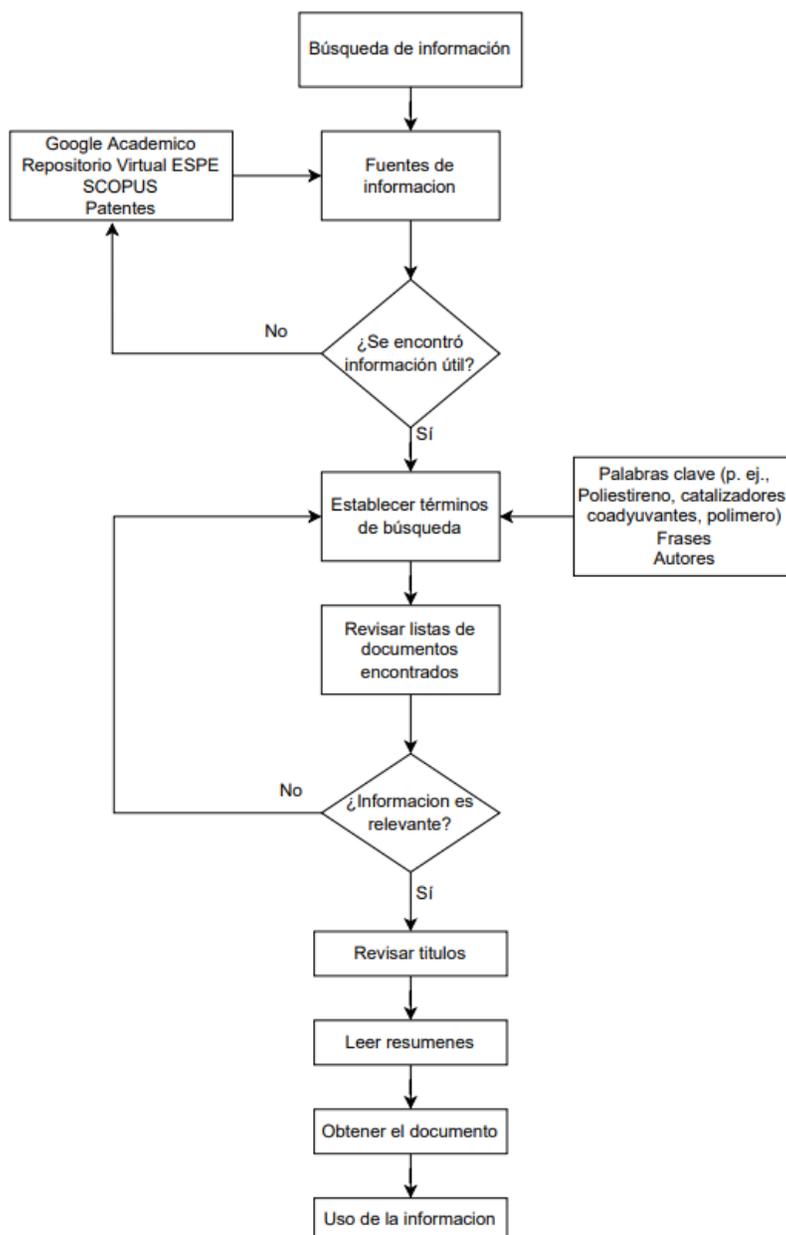
Revisión del estado del arte de los reactivos, catalizadores, agentes coadyuvantes y aditivos a utilizarse en la síntesis del polímero PS

Para desarrollar el contexto investigativo, es importante comprender los conceptos que se plantearon en esta investigación, a partir de lo reportado por otros autores en la literatura. 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, así como bibliografía confiable de páginas certificadas disponibles en la web relacionados al tema de estudio.

La búsqueda y compilación de información se logró por medio de trabajos investigativos y proyectos disponibles en el repositorio de la biblioteca virtual de la Universidad de las Fuerzas Armadas - ESPE y motores de búsqueda como Google Académico y Patentes, *Web of Science*, Scopus y Latindex para el contraste de la información referente a la producción del PS en la industria, como se muestra en la Figura 7.

Figura 7

Método de búsqueda en bases de datos online



Creación y elaboración de la lista de bibliografía referente al polímero PS

La realización de la lista de contenido bibliográfico se estructuró con respecto a información importante sobre el polímero PS, donde constan datos relacionados a los reactivos,

catalizadores, agentes coadyuvantes y aditivos a utilizarse en la síntesis del polímero PS. Para lograr este propósito, se emplearon referencias tomadas de libros, manuales, artículos y revistas científicas. Para la selección de las revistas se consideró que las mismas presenten indexaciones, algunos ejemplos se pueden visualizar en la Figura 8.

Figura 8

Ejemplo de indexaciones de revistas científicas



Nota. En esta imagen no se encuentran la totalidad de indexaciones de las fuentes

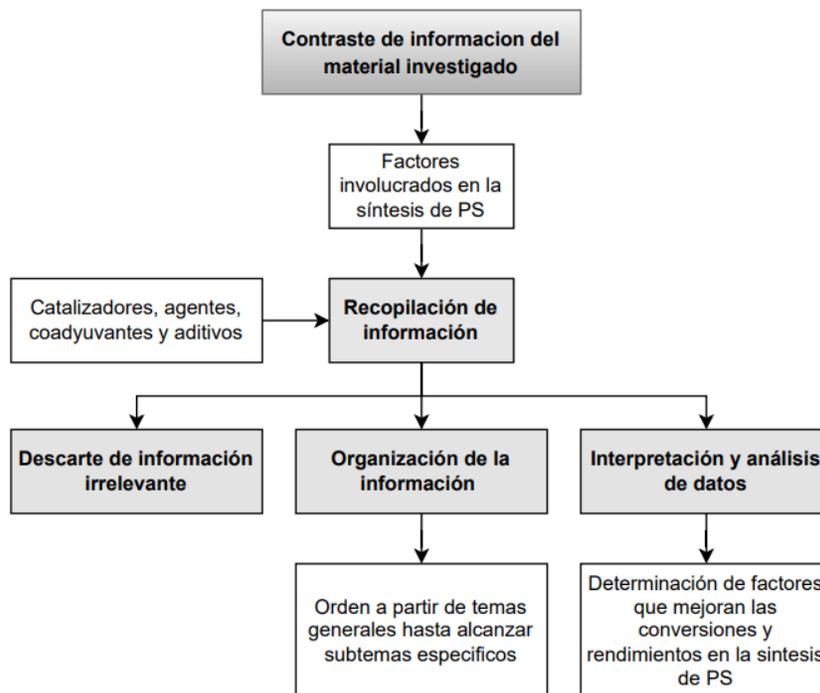
Contraste y comparación de la información con artículos científicos

Para efectuar la comparación de información se realizó el reporte de datos recabados de distintas fuentes bibliográficas. Los datos encontrados se abordaron y organizaron estratégicamente para permitir el contraste de aspectos entre los diferentes métodos industriales de obtención del PS. El reporte de datos inicia con la recopilación de la información seleccionada de las fuentes bibliográficas que se lleva a cabo por la división de subtemas generales hasta llegar a un detalle minucioso de la información, el proceso para elaborar este ítem se puede visualizar en la Figura 9.

Como primera actividad, se realizó el descarte de información no útil con respecto a los catalizadores agentes coadyuvantes y aditivos, seguidamente se ordenó la información relevante para la posterior interpretación y análisis de los contenidos planteados en el desarrollo del trabajo. Finalmente, se emitió un criterio de valor con el fin de estipular y determinar las condiciones más adecuadas para el mejoramiento de las conversiones y rendimientos teóricos de las reacciones químicas, mismo que cuenta con una sustentación documentada.

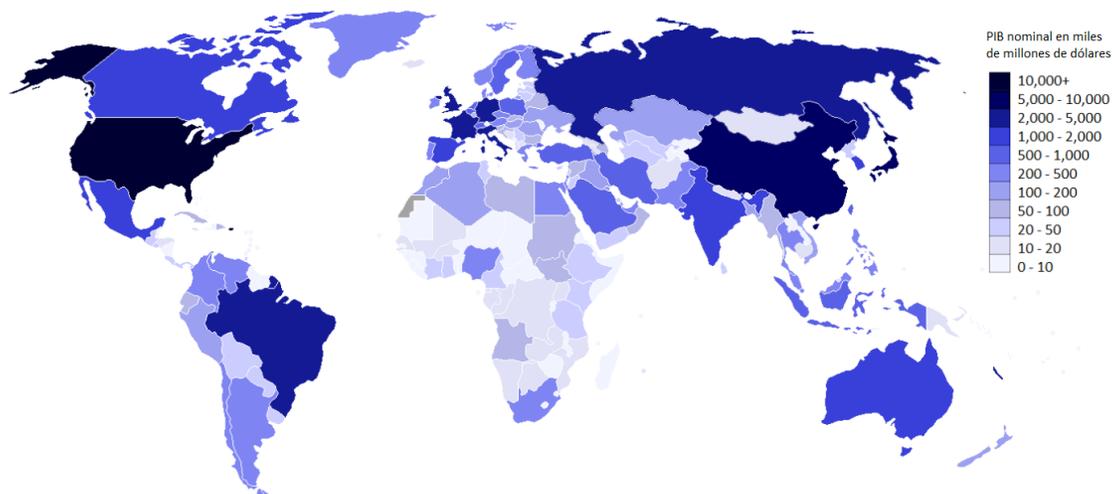
Figura 9

Diagrama de flujo para realizar el contraste de información



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

Para lograr contrastar la situación actual de Ecuador con respecto al uso y fabricación del polímero PS 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 Alemania, Estados Unidos de América, Inglaterra, Holanda, China y Francia, donde se encuentran las empresas de mayor volumen de producción de polímeros. Para esta comparación se consideró el Producto Interno Bruto (PIB), Figura 10, la tecnología disponible en cuanto a procesos de producción industrializada de polímeros de cada país.

Figura 10*Comparaciones del PIB*

Nota. Tomado de (Producto interno bruto).

Elaboración de tablas de síntesis estequiométrica para cada tipo de metodología encontrada

Para llevar a cabo este ítem se utilizó la información recopilada en el literal anterior, con el fin de elaborar una base de datos con respecto a las técnicas de polimerización del PS, este reporte se enfoca en determinar parámetros determinantes en las reacciones poliméricas según la metodología que emplean los fabricantes de plásticos.

Se desarrollo 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 PS, para lo cual se agrupo y determino las variaciones existentes significativas entre los métodos aplicados en cada ejemplo y se obtuvo un resultado de calidad y favorable en tiempos y costos de producción como se observa en la Tabla 4, la cual se adaptará en cuanto al detalle de los datos que se reporten en los diferentes métodos de polimerización.

Elaboración de una tabla de formato**Tabla 4**

Tabla guía para comparación de procesos consultados por literatura

Datos	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
<i>Tipo de</i>	-	-	-	-
<i>Catalizador</i>	-	-	-	-
<i>Solvente</i>	-	-	-	-
<i>Relación molar</i>	-	-	-	-
<i>Temperatura</i>	-	-	-	-
<i>Tiempo</i>	-	-	-	-
<i>Densidad</i>	-	-	-	-
<i>Estequiometría</i>	-	-	-	-
<i>Cantidad de moles</i>	-	-	-	-
<i>Reactivo limitante</i>	-	-	-	-
<i>Reactivo en exceso</i>	-	-	-	-
<i>Condiciones</i>	-	-	-	-
<i>Conversiones</i>	-	-	-	-
<i>Rendimientos</i>	-	-	-	-

Nota. Esta tabla es un ejemplo del contenido que se recabó de las diferentes fuentes bibliográficas cuyo contenido se especificara en puntos posteriores.

Contraste de la información reportada en las fuentes bibliográficas

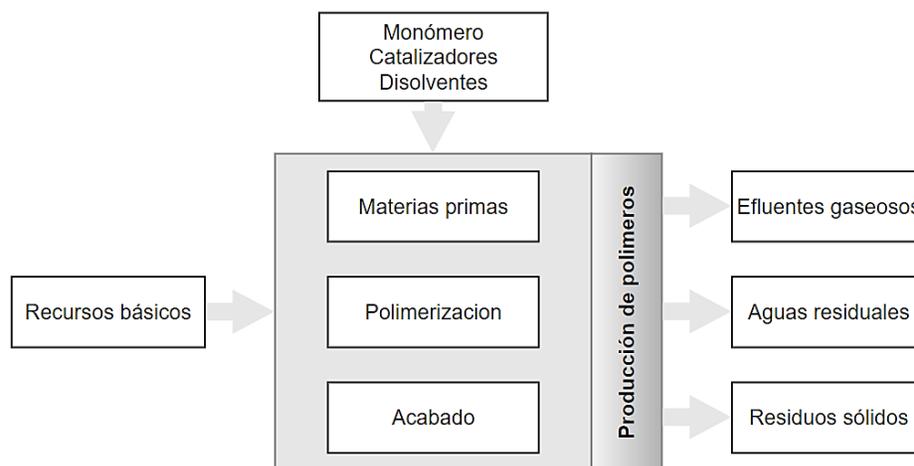
El contraste de información se llevó a cabo mediante tablas basadas en el diseño de la tabla modelo adaptadas a los ítems reportados por las diferentes fuentes bibliográficas de

forma general en las fuentes bibliográficas se pudo encontrar información sobre aspectos en común, como se ilustra en la Figura 11.

Se procuró enfatizar en los temas relacionados a los reactivos, catalizadores o iniciadores y aditivos que intervienen en las reacciones de polimerización del estireno para la producción de PS. Además, se incluyen datos sobre las condiciones de operación como la presión y temperatura para el desempeño de las unidades de proceso. con respecto a los cálculos de las proporciones estequiometrias se utilizaron relaciones molares entre los reactivos

Figura 11

Factores generales que intervienen en los métodos de polimerización del PS



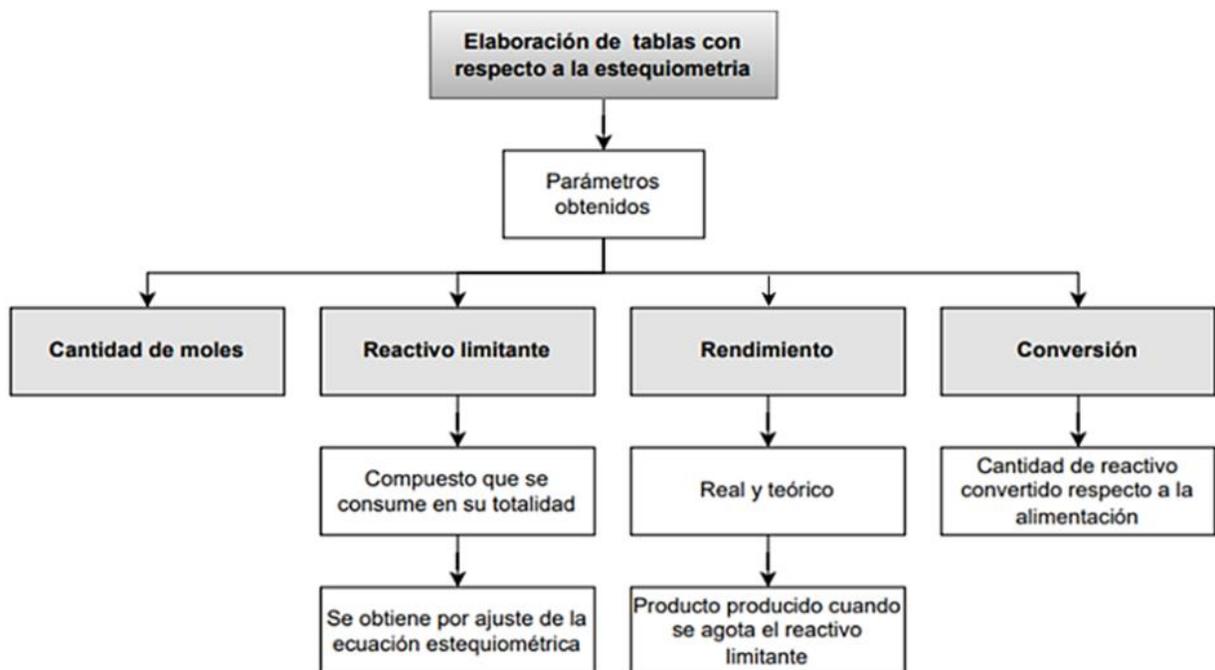
El reporte de las condiciones de temperatura se realizó en grados Celsius y en unidades de presión en atmosferas, en el caso de que la información se encuentre reportada en otras escalas se realizara su respectiva conversión de unidades. Las unidades de tiempo se reportan en años puesto que se pretende realizar un balance masico para la obtención de volúmenes industriales.

Elaboración de tablas con respecto a la estequiometría de los artículos y procesos industriales

Con respecto a la estequiometría se obtuvo en primera instancia la cantidad de moles de materias primas que se determinó mediante la multiplicación de las moles del producto deseado entre la relación molar, el reactivo limitante se lo identifico como el compuesto que se consume en su totalidad, y viceversa el reactivo en exceso, se calculó mediante la ecuación estequiométrica ajustada, el rendimiento de una reacción puede ser real o teórico, y su cálculo se obtiene a partir de la cantidad de producto que se alcanzó cuando reaccionó todo el reactivo limitante, la conversión se determinó mediante la cantidad de un reactivo convertido con respecto a la cantidad alimentada y durante la elaboración del polímero comercial PS se utiliza varios equipos, la síntesis de este proceso se puede apreciar en la Figura 12.

Figura 12

Diagrama de resumen para recopilar datos estequiométricos consultados



Ejecución de los 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. El balance másico está en función en la cantidad de masa que se conserva en el sistema, la Ecuación 5 que describe de manera general esta dependencia (Felder, 2009).

$$E - S + G - C = A \quad (5)$$

Donde:

E: Entrada de materia prima al sistema

S: Salida del producto final del sistema

G: Generación de productos en el sistema

C: Consumo dentro del sistema

A: Acumulación en el sistema

Para el desarrollo de los cálculos fue indispensable recolectar información de los flujos del sistema, 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 (Felder, 2009).

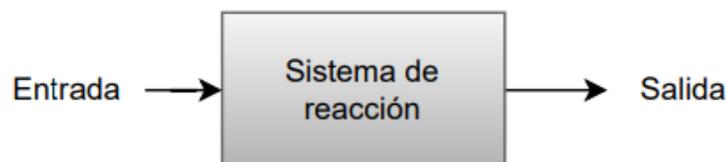
La estequiometría de cada reacción se planteó mediante el análisis del número de moles o moléculas de los reactivos y productos que participaron en la reacción química de la

obtención del polímero; teniendo en cuenta términos como reactivo limitante, reactivo en exceso, coeficiente estequiométrico y cociente estequiométrico. Los procesos de polimerización se efectuaron bajo el análisis de balance de masa con reacción química, de forma gráfica esto se puede resumir como se presenta en la Figura 13.

En la mayoría de 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 (Murphy, 2007). De manera general se empleó el 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.

Figura 13

Resumen de flujos de entradas y salida del sistema de reacción



Nota. Esta imagen muestra un esquema genérico de las materias primas que ingresan a la entrada y que se consumirán para formar productos a la salida. Tomado de (Introducción a los procesos químicos).

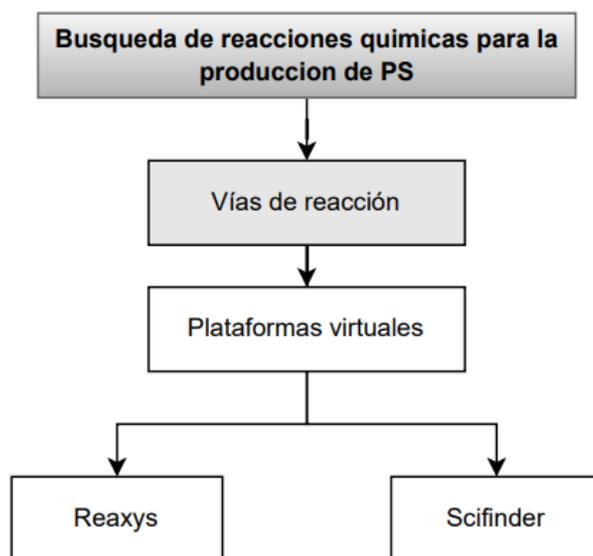
Búsqueda de las reacciones de polimerización del PS

La búsqueda y reporte de todas las reacciones químicas inmiscuidas en el proceso de polimerización del polímero PS, se realizaron en función de las vías de 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*, *Scifinder* o *IBM RXN*, como se

muestra en la Figura 14, las cuales son herramientas que nos facilitaron la búsqueda de estructuras, compuestos, propiedades, sustancias y reacciones químicas de los diferentes procesos de polimerización.

Figura 14

Resumen del proceso de búsqueda de reacciones para la producción de PS

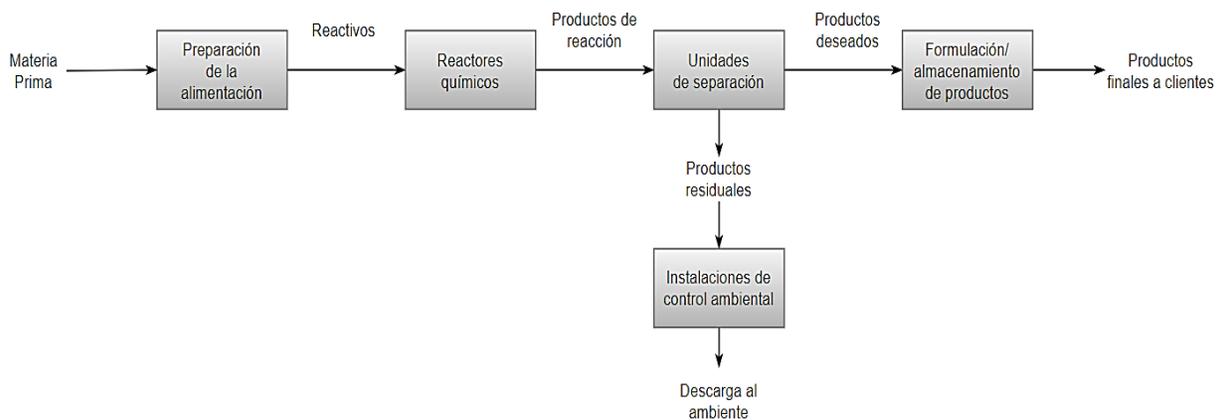


Elaboración de un diagrama de la polimerización del PS

Para la visualización de las operaciones unitarias inmiscuidas en la producción del PS se emplearán diagramas de flujo para ilustrar el proceso químico, donde se indicó de forma precisa y compacta el sentido de las corrientes de materia prima y productos, reacciones químicas, derivaciones o recirculaciones. Se presentaron diagramas de flujo de entradas y salidas, así como, diagramas de flujo de bloques.

Figura 15

Diagrama de flujo de materias primas

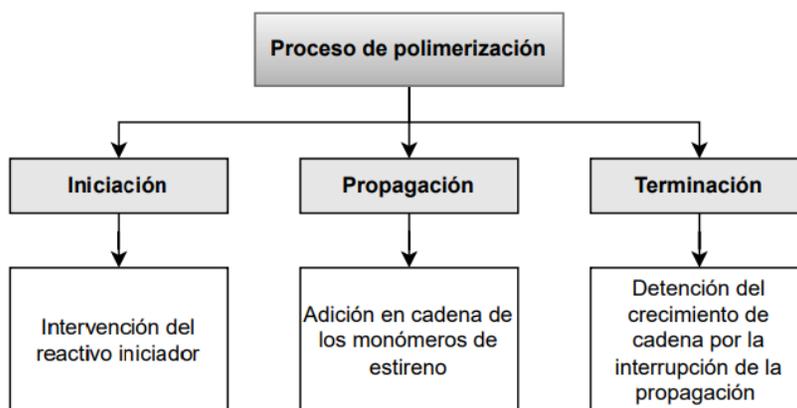


Nota. En esta figura se muestra un diagrama de proceso general de las secciones que las plantas químicas usualmente presentan para la producción de plásticos. Tomado de (Introducción a los procesos químicos).

De acuerdo a la investigación bibliográfica correspondiente a las vías de fabricación del polímero PS 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 que se pueden visualizar en la Figura 16, donde se detallaron las condiciones iniciales, finales y todas las variables correspondientes a cada proceso.

Figura 16

Diagrama de resumen de la reacción de polimerización



Reporte de las condiciones específicas del PS

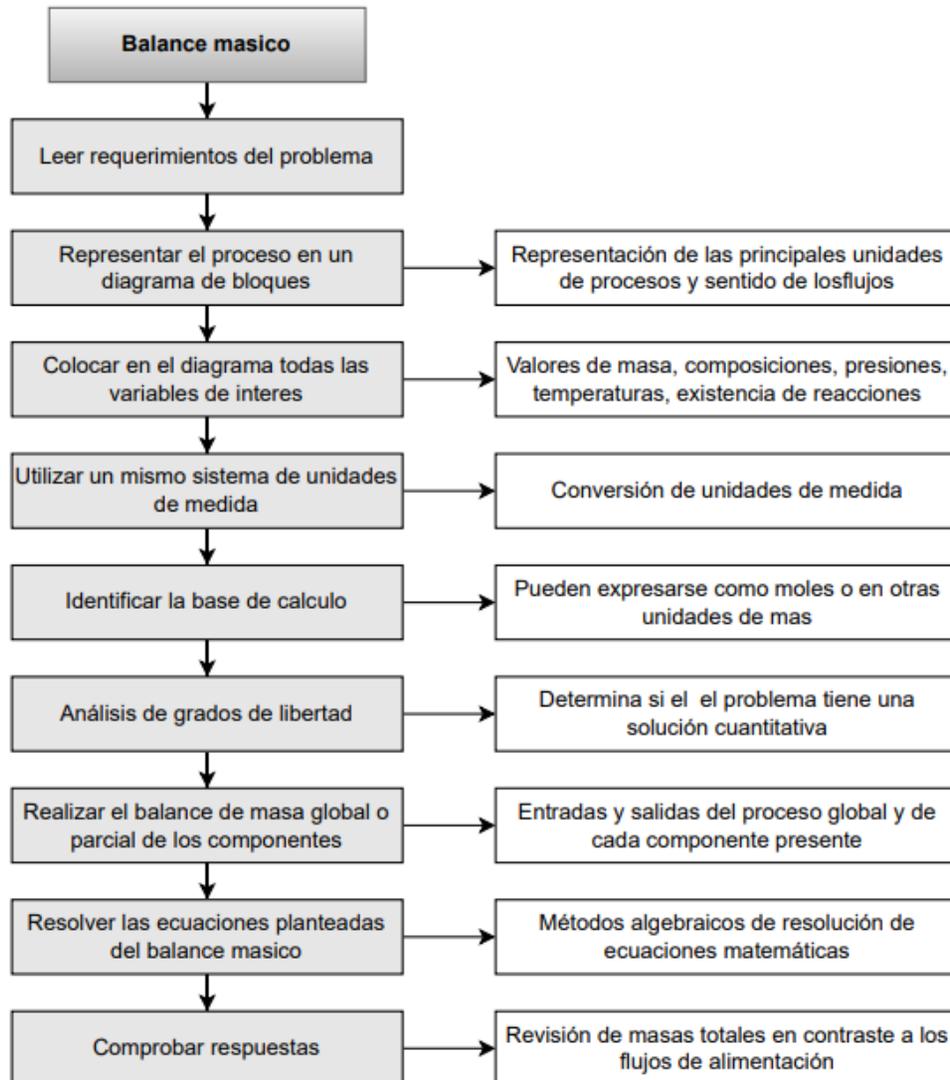
Para la ejecución de los balances másicos se elaboraron tablas individuales, gráficos, reacciones, esquemas adaptados de patentes, libros, manuales, trabajos investigativos, informes, artículos y revistas científicas, con el fin reportar datos relevantes para la producción del PS, tomando consideraciones del proceso tanto en el laboratorio o a nivel industrial, además se detallará si los equipos utilizados son de uso general o equipos específicos.

Ejecución de cálculos para el balance global del proceso

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 PS, 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 másico se muestra en la Figura 17.

Figura 17

Proceso para desarrollar el balance másico



Búsqueda de todas las variables faltantes para completar el proceso

En contraste a 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. Mediante una tabla se detalló las variables que utilizan los diferentes autores

como: tipo de catalizador, relación molar, flujo de entrada y salida, estequiometría, 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.

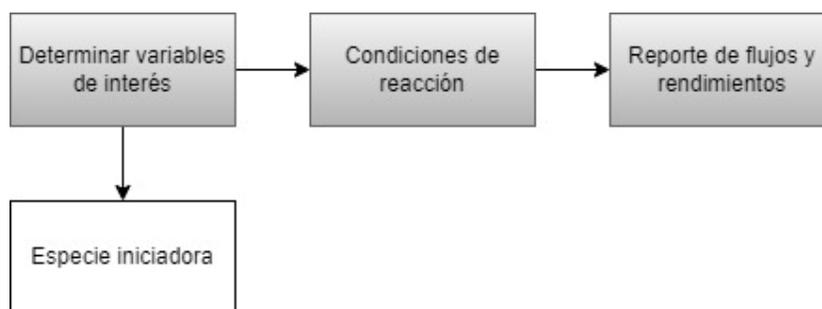
Comparación de rendimientos del PS con respecto a las variables reportadas

Una vez unificadas las variables, tanto las reportadas como las propuestas, todo aquello que generó el mejor rendimiento y conversión se comparó con los resultados de las diferentes patentes para encontrar las variables determinantes que gobiernan los rendimientos y por tanto las conversiones.

Esto permite idear una propuesta atractiva con respecto al mejoramiento de la obtención de un polímero con propiedades y características deseables, cuando el proceso de manufactura y el tiempo de actividad para mejorar la productividad en el proceso. Finalmente, se realizó el reporte de los rendimientos mediante tablas de los datos obtenidos para cada reacción de polimerización.

Figura 18

Esquema de pasos para la comparación de un proceso



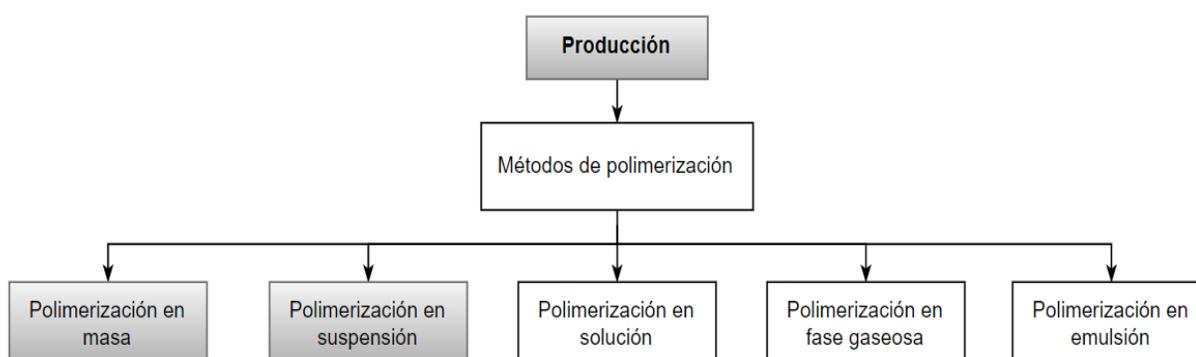
Reporte mediante tablas de los datos obtenidos para cada reacción de polimerización

En base a la ruta seleccionada se presentará la información de las reacciones empleadas para la síntesis del PS de forma secuencial y ordenada mediante tablas. 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, la Figura 19 muestra diferentes métodos de polimerización. En cuanto a la representación de ecuaciones, se mostrarán de forma sucesiva con su respectiva numeración.

Figura 19

Métodos de polimerización



Nota. Los métodos de producción comerciales para el PS son polimerización en masa y polimerización en suspensión debido a que producen mejores rendimientos económicos.

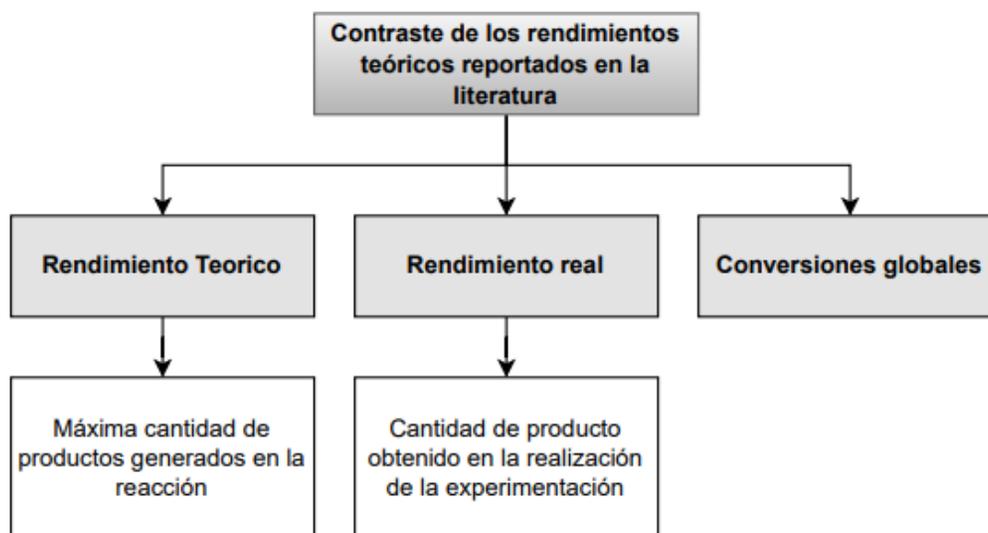
Explicación y detalle de los rendimientos reportados en la literatura.

El contraste de rendimientos del polímero con respecto a las variables reportadas y propuestas, están entorno a los conceptos mostrados en la Figura 20. Para esta sección de la investigación se va a realizar una búsqueda minuciosa para describir la obtención de las conversiones globales del polímero dentro de la industria en las diferentes patentes, artículos científicos, libros, *handbooks* y *reviews*, como también la determinación de las conversiones a una escala inferior como en los laboratorios, 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.

Figura 20

Diagrama de resumen para el contraste de rendimientos teóricos y reales



Búsqueda de los rendimientos teóricos del polímero en condiciones industriales y de laboratorio

En base a la información recopilada en la revisión del estado del arte de las conversiones incluyendo variables tales como reactivos, catalizadores, agentes coadyuvantes y aditivos a utilizarse en la síntesis del polímero, la elaboración de tablas de síntesis estequiométrica para cada tipo de metodología encontrada y la ejecución de balances de masa mediante la estructuración de la estequiometría propia de cada reacción, pero con enfoque en las industrias así como también a una escala menor que la industria, escala referida al proceso de obtención del polímero en el laboratorio.

El objetivo del reporte de estos datos es plantear reacciones químicas y relaciones estequiométricas para la obtención del polímero y así relacionar los datos con los rendimientos o conversiones propias de cada industria dedicada a la producción de este polímero u obtención realizada en el laboratorio, estos datos se los puede obtener en páginas web oficiales de estas industrias o empresas, así como también en artículos científicos relacionados con los rendimientos o conversiones de la producción del polímero en el laboratorio.

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

Enfoque en la descripción de todos los avances técnicos, tecnológicos o adecuaciones que se han propuesto en artículos científicos, libros, *reviews* de los últimos cinco años para los procesos de obtención del PS, 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 cinco años.

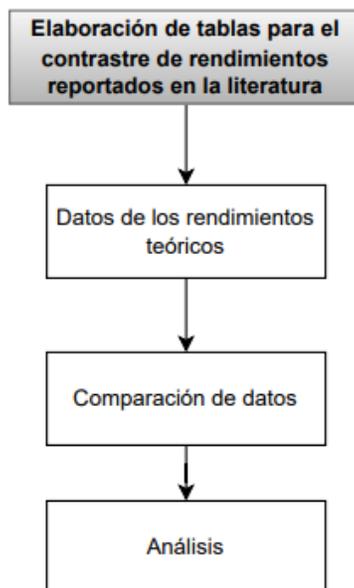
Investigación de los procesos y protocolos que se ha desarrollado para la obtención del polímero, con datos de rendimientos y conversiones, así como de materia prima utilizada y productos obtenidos en dichos procesos dando realce al porcentaje de mejora que se ha ido incrementado con el tiempo.

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

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, como se muestra en la Figura 21. Esto permitió el contraste de la información de cada proceso tanto en la industria como en el laboratorio, en base a la tabla modelo inicial o formato mencionada en uno de los anteriores apartados.

Figura 21

Resultados esperados de la elaboración de las tablas de comparación



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

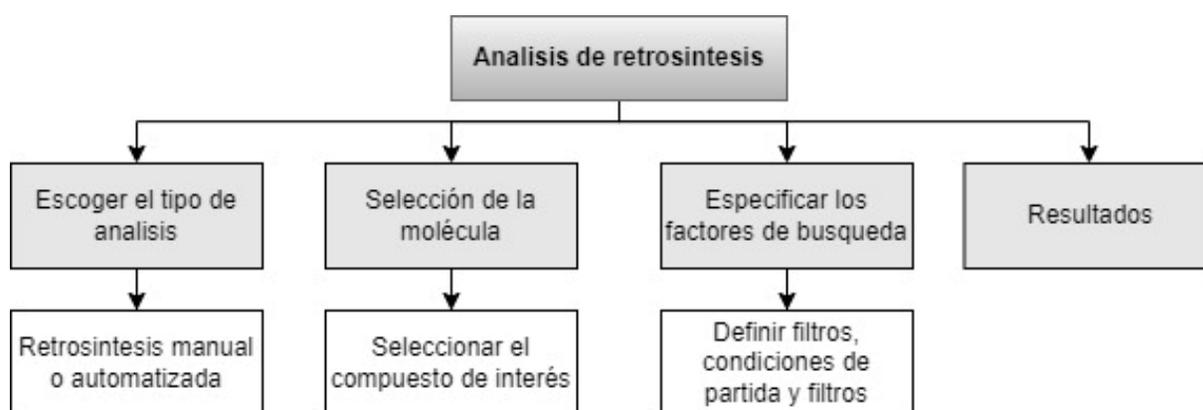
El análisis de retro síntesis es una técnica que utiliza la química computacional en donde un determinado producto final, molécula o compuesto, se desglosa obteniendo en una secuencia de estructuras precursoras ordenadas en pasos de reacción a través del algoritmo; este producto final ingresado al algoritmo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

El algoritmo gestiona una enorme cantidad de datos basados en la biblioteca y plantillas de reacciones ya conocidas; una síntesis 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.

El análisis de retro síntesis se realizó como se muestra en la Figura 22 y se conceptualiza a continuación, 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 el umbral de precio de las materias primas, condiciones de parada de la reacción, grupos funcionales específicos, materiales de partida conocidos o desconocidos. Posteriormente se filtrará, clasificará y compara las diferentes rutas de síntesis que el programa proponga, cada molécula se detallará químicamente para finalmente escoger la ruta de síntesis más rentable.

Figura 22

Cuadro de resumen para el análisis de retro síntesis

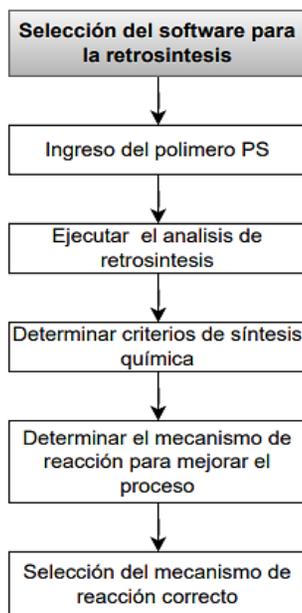


Reporte del producto final

Para reportar el producto final en este caso el polímero PS, se implementó un análisis de retro síntesis que consiste en encontrar rutas de reacción a partir de la unidad repetitiva en la cadena del polímero, las vías encontradas pueden ser de tipo experimental o predictiva que busca satisfacer la disposición de los átomos ingresados para la búsqueda, los datos empleados en el análisis se obtienen a partir de artículos relacionados a los modelos de reacción publicados por revistas científicas.

Figura 23

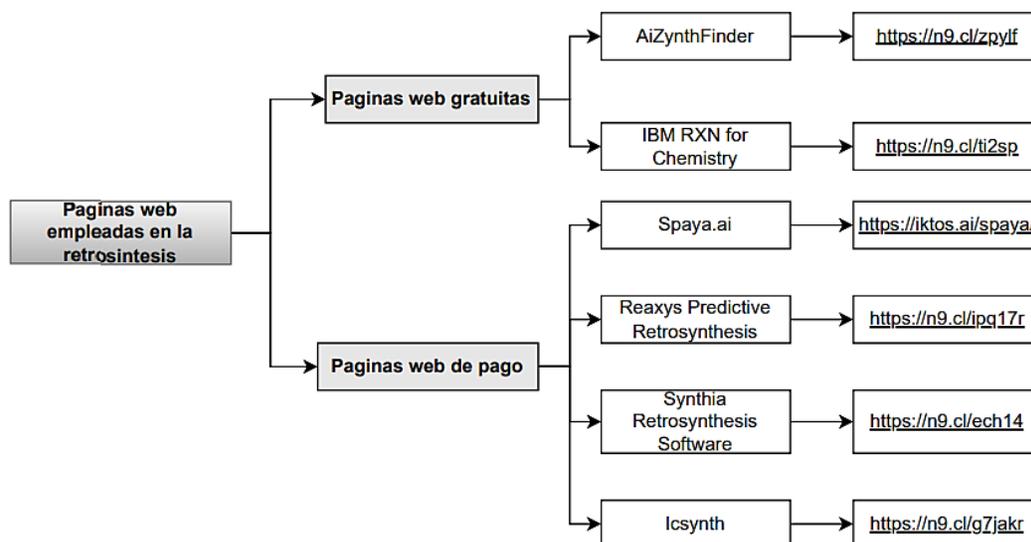
Esquema para el reporte del producto final



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

Figura 24

Páginas web consideradas para realizar la retrosíntesis



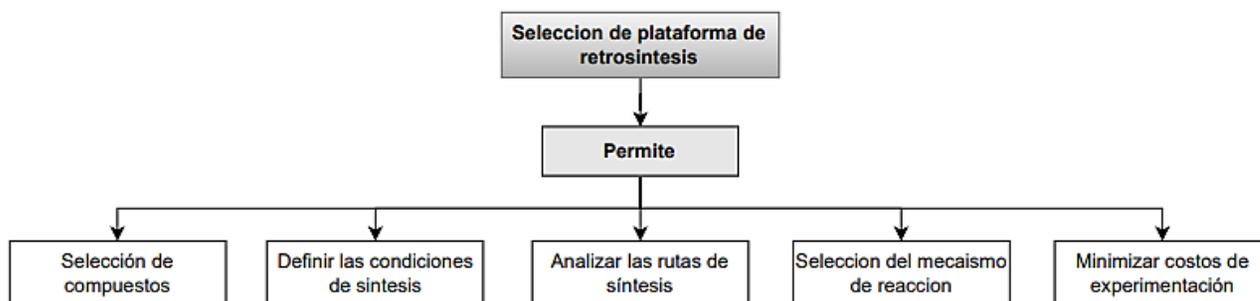
Interpretar las reacciones químicas y los mecanismos de reacción mediante ingeniería inversa

Las diferentes alternativas de reacciones químicas obtenidas a través de 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 los mecanismos de reacción química se escogerán bajo diversos criterios, como se muestran en la Figura 25, que puedan significar una mejora 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.

Figura 25

Selección de la plataforma de retro síntesis



Reporte mediante tablas los datos obtenidos para cada reacción de polimerización

En base a la ruta seleccionada se presenta la información de las reacciones empleadas para sintetizar el polímero en cuestión de forma secuencial y ordenada mediante tablas. Para los procesos industrializados se pueden emplear esquemas y diagramas de flujo. Los mecanismos de reacción o las diferentes rutas de síntesis se pueden representar en esquemas.

Capítulo IV

Resultados

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

Para fundamentar la investigación se utilizaron principalmente patentes de fabricantes de PS principalmente de origen asiático y europeo mediante la plataforma Google *Patents* así como otras bases de datos como revistas científicas con sus respectivas indexaciones. La búsqueda de información se enfocó en el proceso de síntesis del polímero PS, así como, en los componentes principales para llevar a cabo las reacciones de polimerización como cargas de materia prima de acuerdo a la estequiometría de la reacción, catalizadores, agentes coadyuvantes y aditivos de importancia que desempeñan papeles importantes para su producción.

La industria de polímeros se encuentra en el séptimo lugar en cuanto a la contribución por el valor añadido industrial en países europeos. En general para la elaboración de estos materiales se utilizan hidrocarburos de bajo valor comercial a los cuales los fabricantes añaden sustancias de naturaleza química como aditivos, coadyuvantes y catalizadores para mejorar sus estructura y propiedades, que posteriormente se usan en aplicaciones de envasado, construcción o automoción principalmente (Paletta et al., 2019).

En cuanto al mercado del PS, se ha encontrado ejemplos de empresas referentes que manejan este polímero bajo los siguientes nombres comerciales, *Styron* por *Dow Chemical*, *Lustrex* por *Monsanto*, *Dylene* por *Koppers* y *Rexolite* por *American Enka*. La industria dedicada a su venta y fabricación es amplia (Harper & Petrie, 2004).

Creación y elaboración de la lista de bibliografía referente al polímero PS

Para el desarrollo del trabajo investigativo, se recopiló información referente a la producción del polímero comercial PS mediante revistas, artículos científicos, libros y patentes.

Como primera actividad se encontraron bibliografías de carácter general con respecto a los polímeros para la comprensión de su estructuras, propiedades físicas, químicas mecánicas y ópticas, así como los campos de producción donde generalmente se emplean estos tipos de materiales.

En la Tablas 5, 6, 7 y 8 se enlistan las patentes reportadas en la literatura disponibles para el proceso de polimerización del PS y sus variantes como GPPS, HIPS EPS y SPS. Cabe recalcar que cada fabricante modifica su método de obtención de forma individual por lo que los datos extraídos de las mismas para fines comparativos presentaran variables diferentes según la empresa citada.

Tabla 5

Lista de referencia bibliográficas de las patentes de producción de PS

Inventor	Asignatario actual
(Thayer, 1963)	US3349070A
(Renker et al., 1982)	CH649230A5
(Laitinen, 1974)	US3838139A
(Morita & Shimazu, 1987)	US4948847A
(Matsubara et al., 1980)	US4376847A

Nota. Del listado de patentes mostradas en esta tabla se utilizó como referencia diferentes datos de cada patente.

Tabla 6

Lista de referencia bibliográficas de correspondientes a patentes de producción de EPS

Patente	Asignatario actual
(J. H. Lee et al., 2007)	ES2400244T3
(Noordegraaf, 2003)	ES2280007T3
(Leithäuser et al., 1984)	DE3331569A1
(Eberstaller & Hintermeier, 2009)	ES2523351T3
(Naegele et al., 1997)	EP0915127A2

Tabla 7

Lista de referencia bibliográficas de correspondientes a patentes de producción de HIPS

Patente	Asignatario actual
(J. Sosa, 1986)	KR940010967B1
(Rupyshev et al., 2002)	RU2217442C1

Tabla 8

Lista de referencia bibliográficas de correspondientes a patentes de producción de SPS

Patente	Asignatario actual
(Im et al., 2000)	KR100663728B1
(M. Hyung Lee et al., 2004)	KR100671134B1
(Jang et al., 2000)	ES2280007T3
(Tsai et al., 1996)	JP2957510B2

Se han resumido el contenido las patentes que ofrecen rutas de polimerización que se mencionan en la Tabla 5. Dado que el desarrollo de los balances másicos se desarrollarán entorno de estas patentes que hacen alusión principalmente a la polimerización en masa mediante reacciones de radicales libres.

En la patente US4376847A se plantea un mejoramiento para el proceso de polimerización del monómero estireno. Se menciona que las técnicas son variadas, se puede producir PS mediante el calentamiento del monómero puro, así como el monómero disuelto. Por otra parte, se pueden incluir peróxidos, por ejemplo, peróxido de benzoílo, para iniciar la reacción de polimerización.

En la industria se requiere PS de alto peso molecular inclinados al mejoramiento de su resistencia térmica y mecánica. Una opción que posibilita el cumplimiento de estas necesidades se logra por la disminución de la temperatura en la polimerización o reducir la presencia de compuestos iniciadores. Debido a la dependencia del peso molecular alto con la velocidad de reacción, como solución se emplea la polimerización en masa o solución utilizando un catalizador de 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano-3, o similares como el 2,5-dimetil-2,5-di(benzoilperoxi)hexano, sin embargo durante los tratamientos térmicos posteriores se tiende a afectar el peso molecular.

Como mejoramiento, para lograr la polimerización del estireno sin afectar su peso molecular por la influencia de la temperatura durante el proceso como en la eliminación de compuestos volátiles o incorporación de aditivos, por lo que se utiliza un peróxido orgánico como catalizador con presencia de hidrogeno, radicales alquilo de has cinco átomos de carbono y fenilo, como ácido terc-butilperoximaleico, ácido metilperoximaleico, y similares, ya sea solos o en mezclas. Las condiciones de temperatura de polimerización son de 100 °C a 170 °C en un reactor de tanque agitado. En este método se obtienen conversiones de 20 a

90% en condiciones cuidadosamente seccionadas, de forma general se obtienen conversiones de 25 a 60%.

La patente US3838139A propone un método de polimerización en masa con peso molecular en número entre 20,000 a 100,000 con un índice de dispersión de 2 a 3.5. El proceso inicia tras cargar el reactor con monómero a temperaturas de -10 a 50 °C. Por otra parte, el reactor se encuentra al 10% de su capacidad en fase líquida. La reacción se da en condiciones isotérmicas en un rango de temperatura de 130 a 180 °C a una presión de 5 a 20 psia. El proceso se complementa con la acción de mezclado.

La patente US4948847A pretende dar solución al método de producción en suspensión de PS que utiliza un reactor tubular que produce polímeros de peso molecular en peso de 350,000 a 450,000. Sin embargo, necesita una cantidad de agente dispersante grande, lo cual significa un alto costo en el proceso, además se necesita purificar las aguas residuales del proceso. El método por polimerización en masa, presenta una excelente economía, necesita de una planta de gran tamaño y presenta un limitante para el mezclado, debido a que la solución del polímero es viscosa y es difícil producir polímero de peso molecular en peso de 300,000 en este método. El problema puede resolverse al aumentar el área de transferencia de calor en el reactor de agitación mediante un tubo. El uso de este tipo de reactor proporciona la aparición de tiempo muerto en algunas zonas y provocaría que la calidad del polímero disminuya por la afectación en el tiempo de residencia.

En esta patente se ha observado que existe poca variación en el tiempo de residencia y puede mezclarse aun cuando la viscosidad es alta cuando los reactores se conectan entre sí, el problema de la regulación de temperatura puede resolverse con una línea de recirculación en la etapa inicial de la polimerización. En cuanto al peso molecular se dificulta obtener en un valor por encima de 350000 dado que implicaría un aumento en la temperatura lo que provocaría una caída de presión en el reactor y el peso molecular disminuirá en consecuencia.

En la invención se utiliza la solución que se alimenta a la circulación para la polimerización principal y una línea de realimentación a la entrada del proceso para propiciar una etapa inicial de polimerización. Se necesita del monómero, estireno, un solvente orgánico y un peróxido que deberá permanecer activo a temperaturas de 75 y 130 °C por 10 horas.

Además, se pueden añadir de aditivos antioxidantes, plastificante y un agente para la transferencia de cadena. Los peróxidos que cumplen con las especificaciones pueden ser la peroxicetales como 1, 1-di-t-butilperoxiciclohexano, 1,1-di-t-butilperoxi-3,3,5-trimetilciclohexano y similares, también se pueden emplear peroxiésteres como el peroxiacetato de t-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de t-butilo, peroxilaurato de t-butilo y similares, que se deben utilizar en una concentración de 50 a 400 ppm.

Contraste y comparación de la información referente al PS

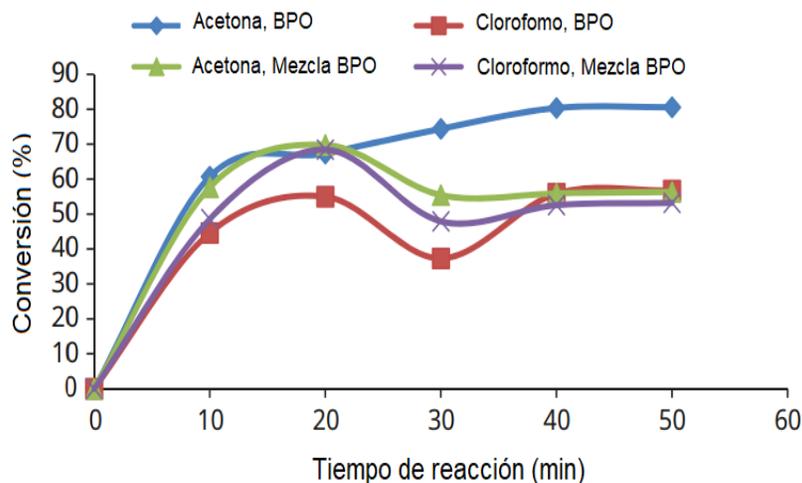
Para recabar información sobre el proceso de polimerización se consideraron estudios a nivel de laboratorio como los que se mencionan a continuación.

Debido a la demanda elevada por materiales poliméricos a base de estireno mediante polimerización de radicales libres en masa y suspensión. Una de las características importantes a considerar es la presencia del iniciador sobre la formación de los radicales. Por tanto, se determinó que es importante investigar como influyen los iniciadores sobre las conversiones de estireno a PS, con el fin de alcanzar un peso molecular adecuado, por lo que se ha desarrollado la experimentación con condiciones variadas para observar el comportamiento de las conversiones (Kehinde et al., 2013).

Como iniciadores se utilizó peróxido de benzoílo (BPO) y mezclas de peróxidos de benzoílo con ftalato de dicitclohexilo y disolventes de cloroformo, acetona, benceno y tolueno. Para la polimerización se introdujeron cantidades de cada iniciador y monómero estireno a una temperatura de 120°C en un tiempo de reacción de hasta 60 minutos, como se muestra en la Figura 26 (Kehinde et al., 2013).

Figura 26

Conversión en función del tiempo

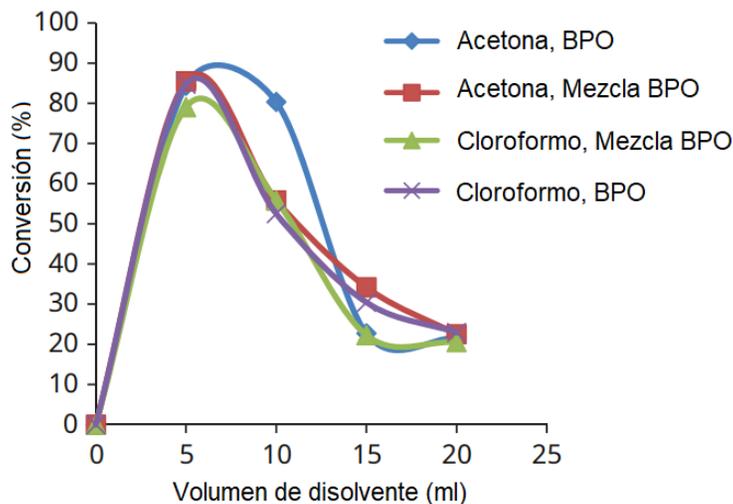


Nota. Tomado de (Solvent-initiator compatibility and sensitivity of conversion of styrene homopolymerization).

Como resultado de esta investigación se encontró que la conversión de estireno a poliestireno fue más alta mediante el uso de un disolvente de acetona y cloroformo lo cual se atribuye a su alto índice de polaridad. Además, se observó que la conversión aumentaba cuando aumentaba el volumen de disolvente, sin embargo, este comportamiento no se mantuvo debido a la naturaleza de la polimerización del estireno cuando existe disolución del iniciador, reducción de la concentración de monómero y transferencia de cadena al disolvente, Figura 27, (Kehinde et al., 2013).

Figura 27

Comportamiento de la conversión por la variación de volumen de disolvente



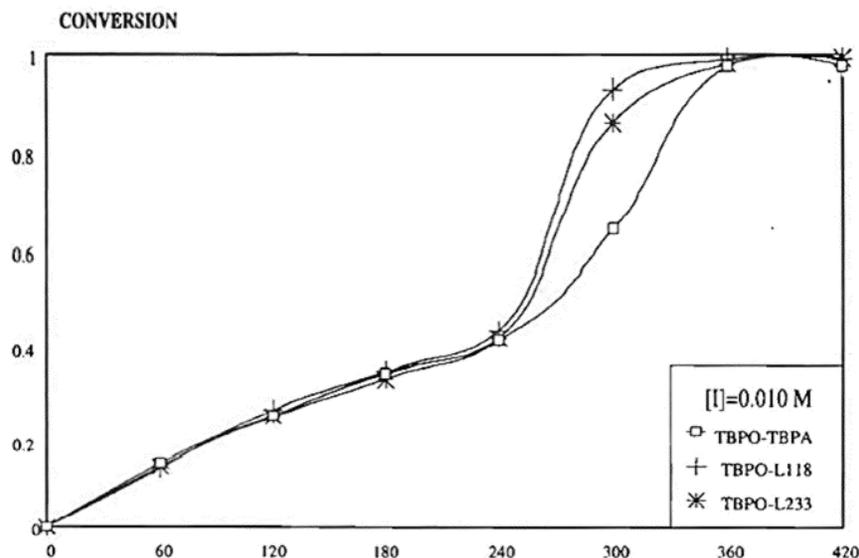
Nota. Tomado de (Solvent-initiator compatibility and sensitivity of conversion of styrene homopolymerization).

Por otra parte, se reportan estudios relacionados a la influencia del iniciador en la polimerización en masa sobre las conversiones de estireno donde intervienen reacciones de radicales libres para la obtención de polímero.

Este estudio se enfoca en presentar datos sobre la variación de la conversión en el tiempo ante condiciones de operación a nivel industrial, como la temperatura, tanto en temperaturas bajas desde 90 °C, hasta temperaturas mayores a 120 °C, cuyo cambio fue de tipo escalón. En la Figura 28 se muestran los resultados de la experimentación cuando se realiza el cambio del peróxido manteniendo las condiciones de temperatura iguales a presión atmosférica durante cada experimentación con fines comparativos (Gonzales & Oliva, 1995).

Figura 28

Conversión a altas temperaturas en presencia de diferentes iniciadores de polimerización



Nota. La temperatura empleada para obtener esta figura es de 90 °C a 130 °C. Tomado de (Efecto del tipo de iniciador en la polimerización de estireno).

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

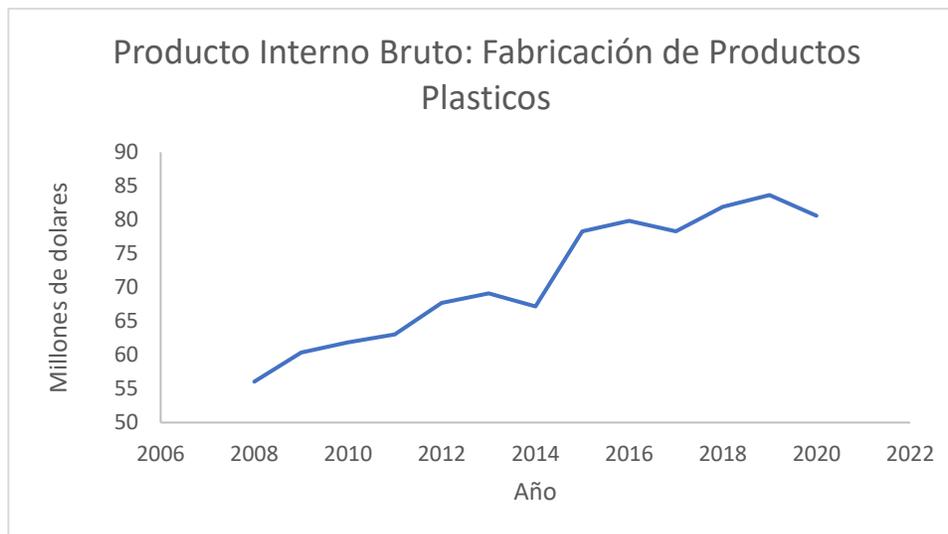
Para relacionar el desarrollo industrial producido en el ámbito internacional se ha recabado información con respecto al PIB producido por la industria dedicada a la producción de plásticos en países con un mercado de poliestireno más activo son Rusia, Reino Unido, India, Estados Unidos, China, Alemania, Brasil, Indonesia y Francia (Vrontis, 2022).

En Estados Unidos para el año 2021 se estableció que la industria dedicada a la venta y producción de plásticos se constituye como un sector importante para la economía debido al uso y frecuencia con la que se requieren. Según datos documentado por el gobierno estadounidense se encontró que 15,688 fábricas se dedican a esta actividad generando

millones de dólares anuales. En general en la Figura 28 se puede visualizar el PIB proveniente de la industria de los plásticos (Plastics, 2021).

Figura 29

PIB correspondiente a la actividad de fabricación de plásticos en Estados Unidos



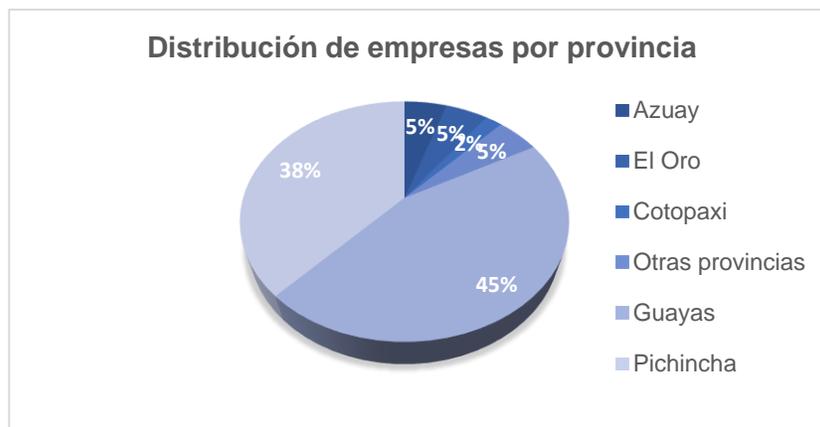
Nota. Tomado de (U.S. Bureau of Economic Analysis).

En Ecuador para el año 2020 se reportaron un total de 58 empresas que trabajan en el sector competente a la fabricación de productos poliméricos como plástico y caucho en sus formas primarias, en este rango se incluye la fabricación de resinas sintéticas de uso general y mezcla de resinas, donde se encuentran el poliestireno entre otros polímeros.

Se encontró que las empresas dedicadas a este fin se encuentran ubicadas principalmente en las provincias de Guayas y Pichincha, Figura 30, cuyo aporte económico en el año 2021 fue de 351,5 millones de dólares que equivale a un 0,51 por ciento en contribución al PIB como se muestra en la Figura 31 (Superintendencia de Compañías, 2022).

Figura 30

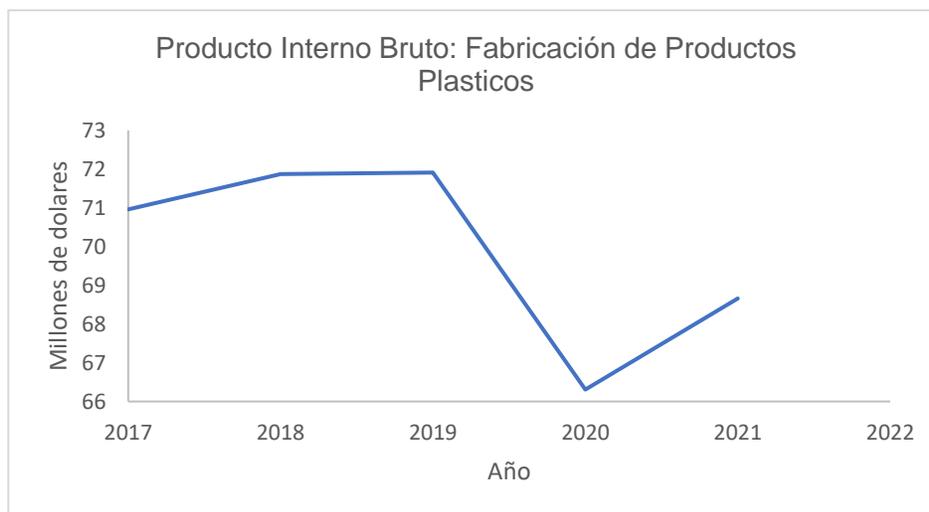
Distribución de empresas por provincias



Nota. Tomado de (Ficha sectorial de fabricación de plásticos en formas primarias).

Figura 31

PIB reportado de la manufactura productos de plástico y caucho



Nota. Tomado de (Ficha sectorial de fabricación de plásticos en formas primarias).

Con respecto a la cantidad de PS que se exporta en el país para los años 2019 y 2020 se reportan datos estadísticos en la Tabla 9, donde se observa la cantidad de polímero en kilogramos del material polimérico (Mórtola et al., 2020).

Tabla 9*Reporte de materias primas de PS*

Peso neto			Valor FOB		
Kilos netos		Variación %	USD (\$)		Variación %
2019	2020		2019	2020	
9.099.705	8.305.489	-8,73	12.206.452	9.169.799	-19.96

Nota. Tomado de (Situación de la Industria Plástica en el Ecuador).

Elaboración de tablas de síntesis estequiométrica para cada tipo de metodología encontrada

A lo largo de la revisión bibliográfica acerca de las industrias dedicadas a la producción del PS, se encontró que el uso del método de polimerización en masa es más utilizado, por tanto, el cálculo estequiométrico en moles se desarrollará en torno a ese método de polimerización.

Elaboración de una tabla de formato

Para el contraste de datos recabados de la literatura se tomó como referencia la Tabla 4, que se proporciona como tabla guía en la metodología. Se reportan datos encontrados mediante experimentaciones para comprender el comportamiento de los procesos de polimerización del monómero estiro. Datos incluyen información sobre los pesos moleculares M_n y M_w , índice de polidispersidad, tipo de reactores y tiempo de permanencia en la zona de reacción, iniciadores de reacción y conversiones.

Contraste de la información reportada en las fuentes bibliográficas

Con el objetivo de identificar variantes de importancia en los procesos de polimerización se presenta un resumen de lo reportado en las patentes seleccionadas como referencia, en

este caso se han considerado las patentes No. US4376847A, No. US4948847A y No. US3838139A que mencionan datos referentes a la polimerización de estireno para producción PS que se mencionan en las tablas 10, 11 y 12.

Tabla 10

Datos recopilados de la literatura

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Iniciador	a	b	-	c
Reactores	Tanque agitado	Tanque agitado	Tanque agitado	Tanque agitado
Temperatura de reacción (°C)	130	130	130	130
Tiempo de reacción (h)	2	2	2	2
Conversión (%)	45,3 – 45,7	33,2	27,3	43

Nota. Donde las especies iniciadoras a, b y c son correspondientes a ácido terc-butilperoximaleico, perbenzoato de terc-butilo, peroximaleato de pentilo respectivamente que fueron empleados por el método de polimerización en masa.

Tabla 11

Datos recopilados de la literatura

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 1
Reactor	Tubular	Taque agitado	Taque agitado	Taque agitado
Temperatura de reacción	130	128	128	128
Peróxido	d	e	f	g

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 1
Conversión P	35	40	39	31
Conversión F	81	85	84	73
M _w	354000	387000	382000	315000
M _n	141000	161000	159000	83000
Índice de dispersión	2,5	2,4	2,4	3,8

Nota. Donde d, e, f, g son 2,2-di(terc-butilperoxi)butano; 1,1-di-t-butilperoxi-3,3,5-trimetilciclohexano sin iniciador; peroxibenzoato de t-butilo respectivamente, dichas especies pueden permanecer activas hasta de 10 h en temperaturas desde 90 -130 °C. P hace referencia la zona de prepolimerización y F a la conversión final alcanzada

Tabla 12

Datos recabados de la literatura

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Reactor	Taque agitado	Taque agitado	Taque agitado	Taque agitado
Caudal de monómero (lb/h)	70,1	70,1	70,1	70,1
Tiempo de residencia (h)	4,6	4,6	4,6	4,6
Temperatura de alimentación (°F)	60	60	60	130
M _n	115000	40.000 – 60000	40.000 – 60000	40000 – 60000
Índice de dispersión	2,5	2,4 – 2,6	2,4 – 2,6	2,4 – 2,6

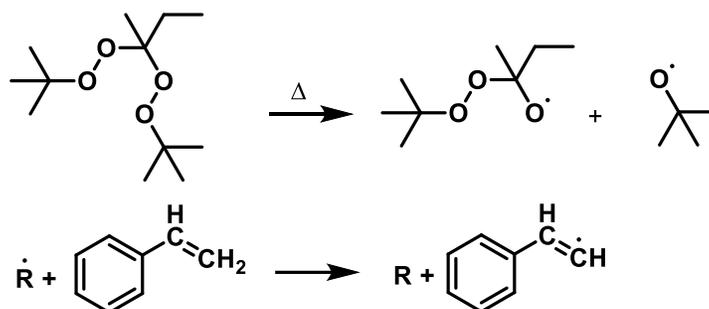
Ejecución de los balances de masa estructurando la estequiometría propia de cada reacción

La realización de los balances másicos se llevó a cabo una vez se estableció el diagrama de procesos referencial en base a la bibliografía, Figura 40, así como la elección del tipo de polimerización. En este caso se seleccionó como base para desarrollar el proceso al método de polimerización en masa o granel que implica la aparición de reacciones de polimerización de radicales libre. En cuanto a las condiciones de operación se tomaron de las diferentes patentes antes y literatura en general.

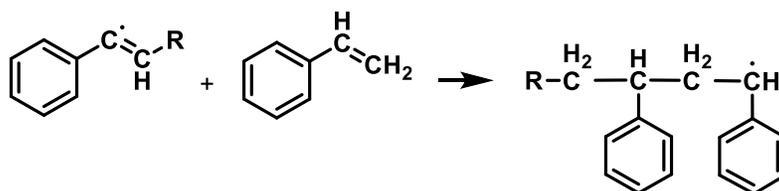
Búsqueda de las reacciones químicas referentes al proceso de polimerización del polímero PS

El PS puede obtenerse mediante polimerización por adición mediante reacciones radicalarias como se muestra en Figuras 32, 33 y 34, el estireno también puede formar PS mediante reacciones catiónicas y aniónica, Figura 35, y por coordinación, Figura 36. La forma de obtención del PS influye sobre las propiedades físicas y mecánicas del polímero. En el caso de las reacciones de coordinación producen preferencialmente SPS.

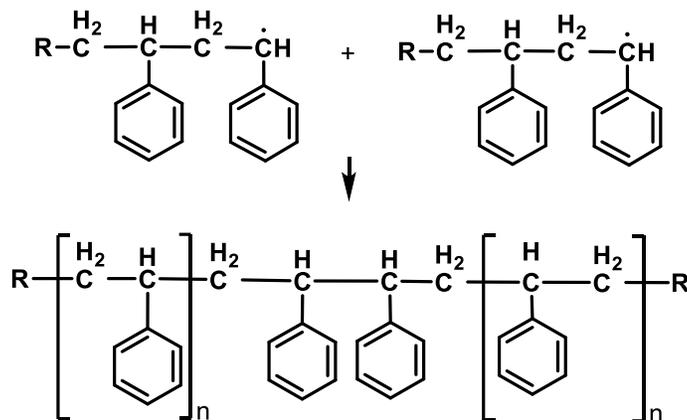
La polimerización por radicales libres es la más utilizada para fabricar PS, gracias a que las especies son muy activas la polimerización por radicales libres posee muchas ventajas, por ejemplo, produce rendimiento elevados, como es el caso del método de polimerización en masa. Además, no requiere purificación estricta del monómero. Los iniciadores se descomponen al exponerse a una fuente de calor a través de una escisión homolítica de los enlaces de los oxígenos (Shiro & Müllen, 2020).

Figura 32*Iniciación de la reacción radicalaria*

Nota. Se muestra la reacción radicalaria para la formación de PS inicializado con 2,2-di(terc-butilperoxi)butano. Tomado de (Organic Synthesis Experiments).

Figura 33*Etapas de propagación*

Nota. Reacción radicalaria para la formación de PS luego de la formación de los radicales libres. Tomado de (Organic Synthesis Experiments).

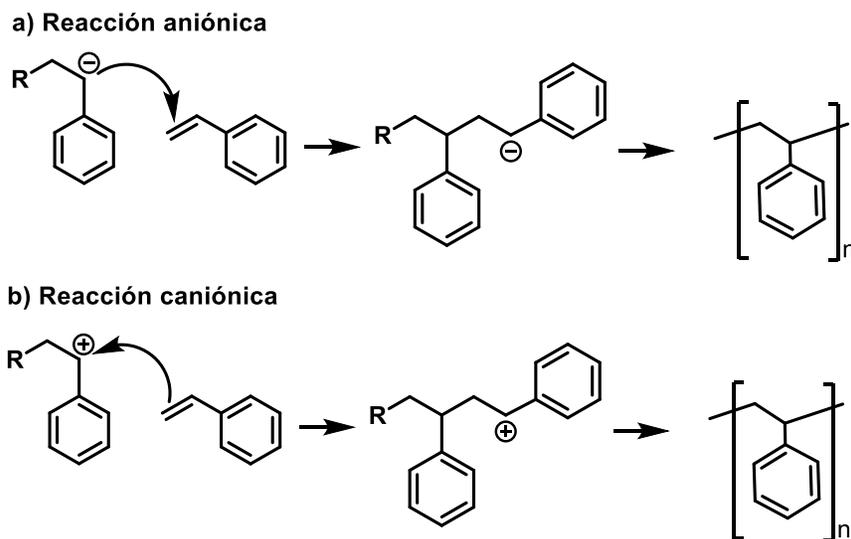
Figura 34*Etapas de terminación*

Nota. Se muestra la formación de PS cuando se combinan dos cadenas. Tomado de *Organic Synthesis Experiments*, (p 278), por García et al, 2016, Elsevier.

La polimerización aniónica del estireno proporciona poliestireno con una estructura primaria controlada con precisión para lograr una distribución de pesos moleculares menores de 1,1 en relación MW/Mn. Cuando se emplea polimerización catiónica lograr que el poliestireno sea de alto peso molecular por es difícil, comparada con la polimerización de radicales o aniónica (Shiro & Müllen, 2020).

Figura 35

Reacciones involucradas en la polimerización iónica del PS

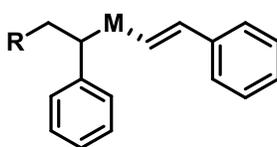


Nota. Se muestra a) reacción iniciada por un reactivo de Grignard y b) reacción iniciada con un ácido fuerte. Tomado de (Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials).

También se puede obtener poliestireno a partir de la polimerización por coordinación, en este caso se lleva a cabo mediante el uso de complejos de metales de transición como catalizadores para producir polímeros altamente estereo regulares (Shiro & Müllen, 2020).

Figura 36

Reacción de polimerización por coordinación del PS



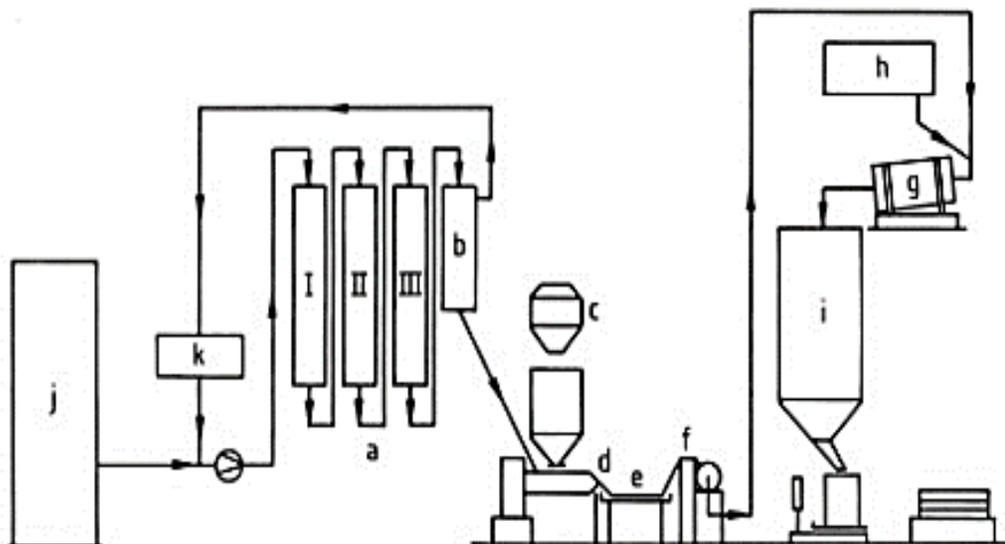
Nota. Tomado de (Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials).

Elaboración de un diagrama de acuerdo con el proceso de polimerización del compuesto PS

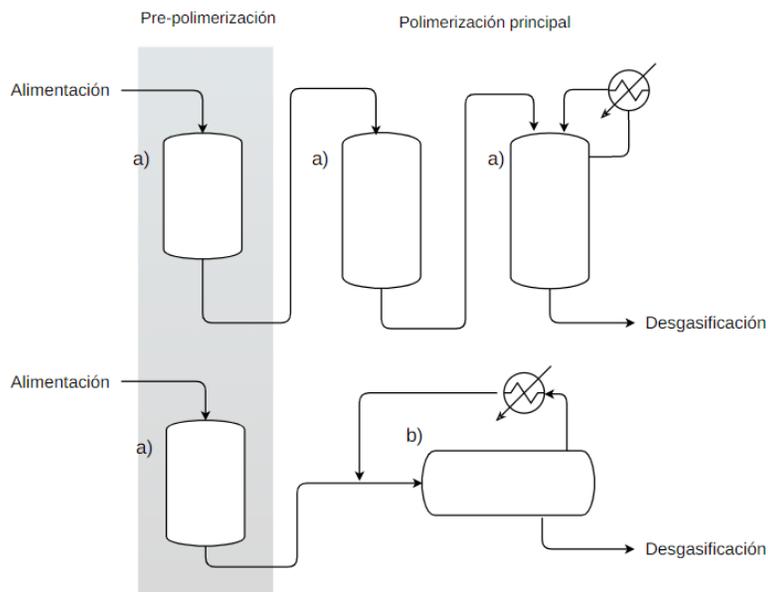
Para llevar a cabo la polimerización del estireno, entre los procesos industriales que permiten la obtención de PS se encuentra la polimerización a granel o masa. Se ha tomado como referencia la estructura de una planta de PS como se muestra en la Figura 37. Donde el iniciador de reacción ingresa a la zona de reacción I, II y III, la configuración de los reactores puede variar, algunos ejemplos se indican en la Figura 38 (Maul et al., 2000).

Figura 37

Diagrama de polimerización a granel de PS



Nota. Donde a) reactores, b) desgasificador, c) mezclador de pigmentos d) extrusora, e) lavado de agua, f) granulador, g) lubricación, h) agente lubricante, i) polímero, j) estireno puro, k) adición de aditivos. Tomado de (*Polystyrene and Styrene Copolymers*).

Figura 38*Configuración de la zona de reacción*

Nota. Donde a) reactor de tanque agitado, b) reactor de flujo tapón. Tomado de (Polystyrene and Styrene Copolymers).

La polimerización del estireno en proceso continuo presenta conversiones más bajas que en un proceso por lotes. En la Figura 39 se puede ver un diagrama de proceso generalizado de una planta de producción de PS a granel, puede ingresar poliestireno y aditivos como plastificantes, antioxidantes y lubricantes (US EPA, 2014).

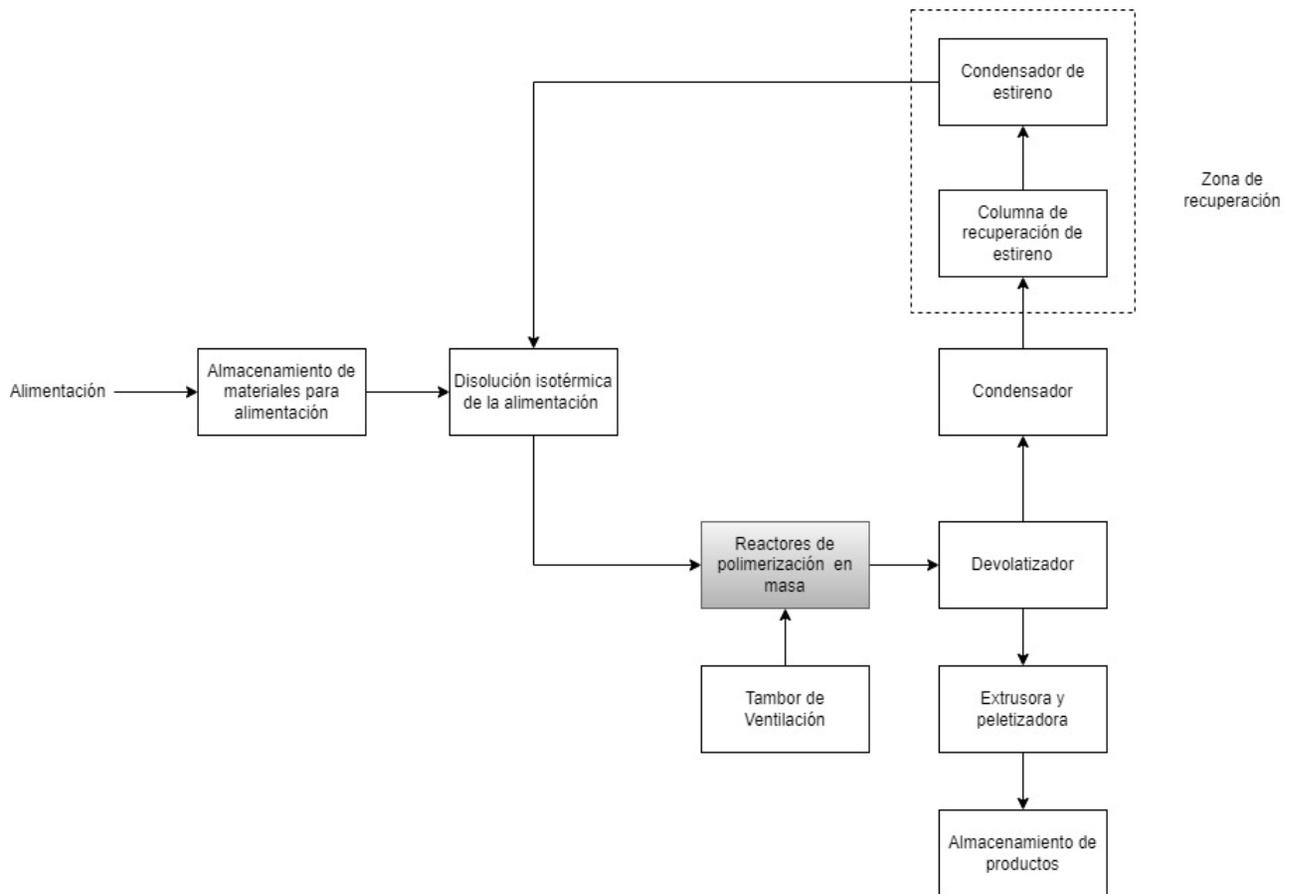
Estos ingredientes se mezclan, para posteriormente ingresar la zona de reacción, donde se polimeriza térmicamente, en esta parte interfiere un prepolimerizador por lo que se usan reactores en serie para aumentar la conversión de estireno. Como resultado se obtiene una masa de polímero fundido con restos de estireno sin reaccionar, etilbenceno y polímeros de bajo peso molecular se condensan y se envían a la zona de recuperación de estireno.

El poliestireno en el fondo del devolatizador se envía a la extrusora, el producto final se enfría con un baño de agua y se almacena. En la recuperación, el estireno se purifica en la

columna de destilación y el estireno que sale de la torre se condensa y se reenvía a la alimentación. Los polímeros de bajo peso molecular se pueden utilizar como combustible (US EPA, 2014).

Figura 39

Proceso para producción continua de PS



Nota. Proceso de polimerización en masa. Tomado de (Organic Chemical Process Industry).

La producción de PS en masa cuando se realiza por lotes, Figura 40, presenta conversiones más elevadas que de forma continua, dejando pequeñas cantidades del monómero sin reaccionar. El proceso inicia al introducir las materias primas al sistema, como el monómero proveniente del almacenamiento, generalmente se somete a agitación de 3 a 8 horas, donde se origina una prepolimerización (US EPA, 2014).

En la zona de reacción intervienen reactores de tanque agitado donde se introduce parte del estireno, una vez se obtiene la masa fundida del polímero conjuntamente se obtienen trímeros y dímeros que poseen un bajo peso molecular que deben separarse en el desgasificador y se derivan al condensador para su recuperación (US EPA, 2014).

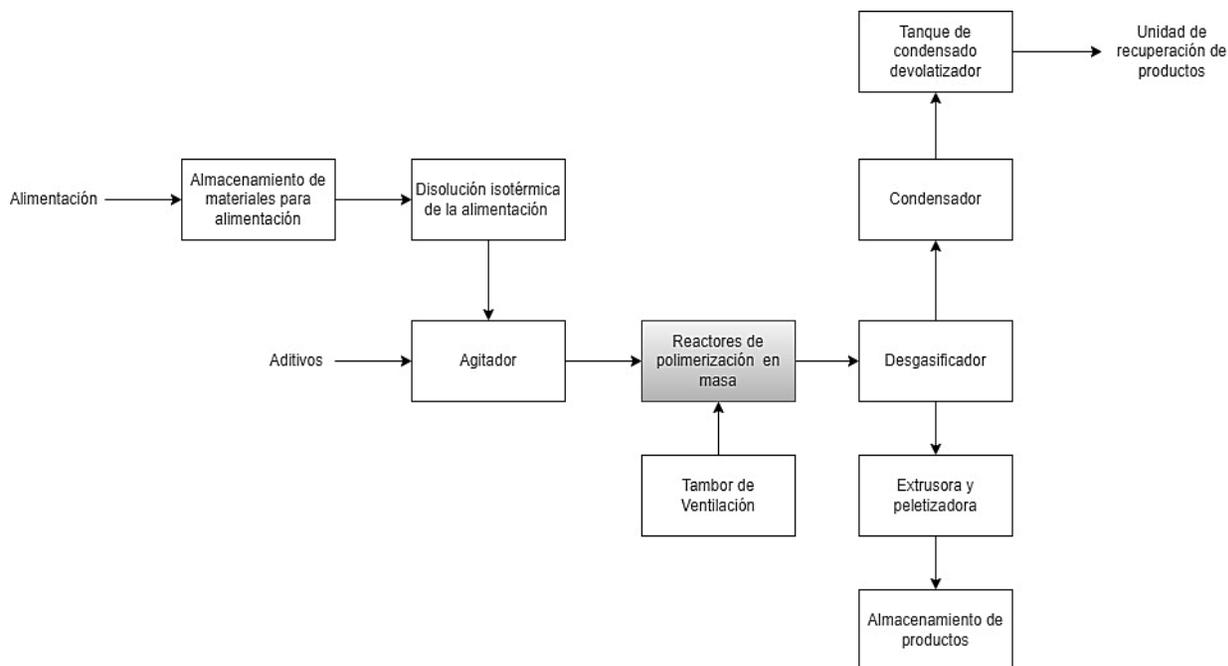
La masa contenida como fondo del proceso de desgasificación se extruye hasta una temperatura de 280 °C, luego se enfrían por un baño de agua y se almacena. De forma similar a la Figura 38, la Comisión Europea, (2009) especifica añade que los reactores pueden ser de mezcla perfecta o tubular (US EPA, 2014).

Siendo que en el primer reactor se alcanza una conversión del 60% de estireno hasta una conversión de 90% en el segundo reactor. Una vez se obtenga la masa de polímero fundido, se envía al devolatizador, que realiza una evaporación instantánea para separar el polímero del monómero que no reaccionó, esto a una temperatura de 220 a 260 °C a 40 bar (US EPA, 2014).

En el proceso de separación se puede inyectar agua con el fin de mejorar la separación del monómero estireno, para ser recuperado se recicla a la alimentación para evitar desperdicios. El polímero purificado se enfría para su posterior extracción y almacena (Comisión Europea, 2009).

Figura 40

Diagrama de flujo para producción de PS por lotes



Nota. Proceso de polimerización en masa. Tomado de (Organic Chemical Process Industry).

Reporte de las condiciones específicas del compuesto PS

Como reactivos para ingresar al sistema de reacción se considerarán los compuestos en la Tabla 13. Tomando como referencia la patente No. US4948847A, donde se menciona que para el proceso de polimerización en masa donde utiliza como reactivos el monómero de interés, un peróxido orgánico como el 2,2-di(terc-butilperoxi)butano que se utiliza ampliamente en reacciones de radicales libres. Por otra parte, en la patente desarrollada por (Thayer, 1963), se menciona que se pueden emplear compuestos útiles para el mejoramiento de la polimerización como aceites minerales, estearatos entre otros aditivos. Por otra parte, según la Comisión Europea, (2009) recomienda el uso de agua para mejorar la purificación de la masa fundida de polímero que se obtendrá en este proceso.

Tabla 13

Reactivos para efectuar la polimerización estireno a granel

Reactivos	Formula	Función
Estireno	C_8H_8	Monómero
2,2-di(terc-butilperoxi)butano	$C_{12}H_{26}O_4$	Iniciador
Estreato de Zinc	$Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$	Aditivo

Nota. En este caso el aditivo cumple con la función de estabilizador y lubricante en la producción de PS.

A continuación, se resumen las condiciones de operación que se contemplaran para llevar a cabo el proceso de obtención del polímero.

Tabla 14

Datos de entrada de proceso

Reactivo	Composición de alimentación
C_8H_8	80%
$C_{12}H_{26}O_4$	20%
$Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$	100%
Condiciones	
Temperatura de alimentación	25 °C
Presión de alimentación	1 atm

Nota. El aditivo ingresa en una corriente diferente al sistema.

Para la especificación de las conversiones que se obtendrán en los reactores de tanque agitado (CSTR), se tomó como referencia los datos que reporta la patente No. US4948847A para la zona de reacción, tanto para la prepolimerización, como la polimerización total.

Tabla 15*Datos de conversión*

Conversión	Rango de conversión (%)	Tiempo de reacción (h)
Reactor 1	35	1
Reactor 2	81	5

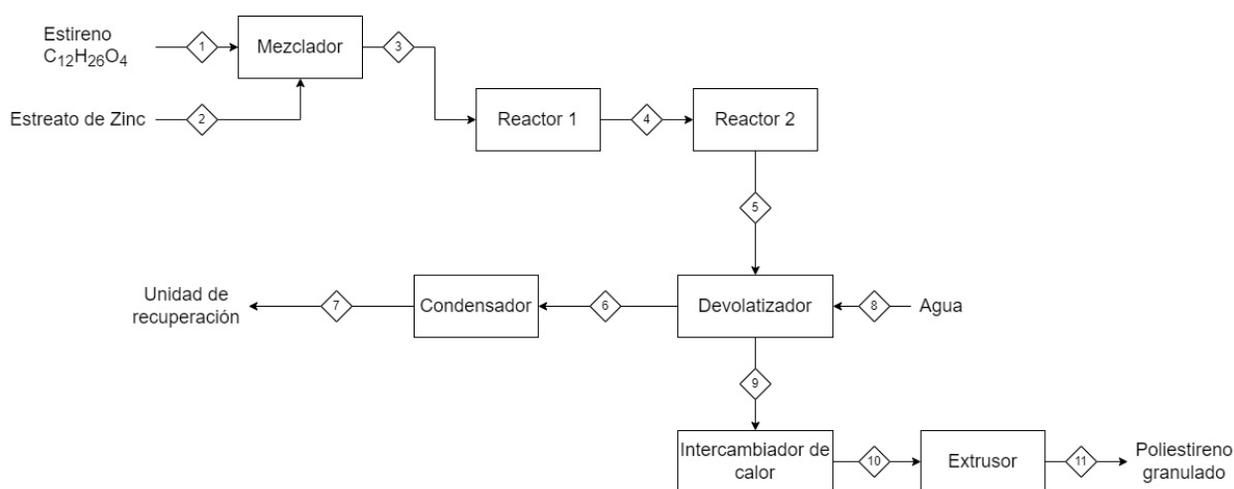
Nota. Estas conversiones se registraron a temperaturas desde 75 °C hasta 130 °C a presión atmosférica en las diferentes experimentaciones que reporta cada patente.

Realización de los cálculos del balance global del proceso

El flujo de proceso que se empleara para el balance másico de producción de PS en masa se indica en la Figura 40, donde se indican los módulos principales como mezclador, reactores 1 y 2, devolatizador, condensador y extrusor.

Figura 41

Diagrama de flujo utilizado en el balance másico de producción de PS



El balance másico está enfocado en determinar el flujo resultante de PS para lo cual se empleará principalmente la Ecuación (5), el análisis se llevará a cabo por cada módulo, además

para iniciar la ejecución de los balances se tomará un base de cálculo para la entrada de materias primas.

Se toma como base de cálculo el siguiente valor de estireno que es el equivalente al 80% de la composición de la entrada y se utilizara como referencia para encontrar la cantidad de componentes restantes mencionados en la Tabla 11.

$$F_{Estireno} = 3,3 \times 10^4 \frac{\text{kmol}}{\text{año}} C_8H_8$$

$$3,3 \times 10^4 \frac{\text{kmol}}{\text{año}} * \frac{104,15 \text{ kg}}{1 \text{ kmol St}} * \frac{1 \text{ Tn}}{1000 \text{ kg}} = 3436,95 \frac{\text{Th}}{\text{año}} C_8H_8$$

Flujos molares de alimentación de 2,2-di(terc-butilperoxi)butano y estreato de zinc son:

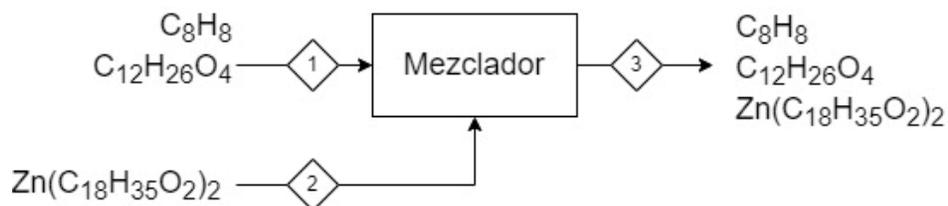
$$F_{C_8H_8} = 3,3 \times 10^4 \frac{\text{kmol}}{\text{año}} C_8H_8 \rightarrow 80\%$$

$$F_{C_{12}H_{26}O_4} = 8250 \frac{\text{kmol}}{\text{año}} C_{12}H_{26}O_4 \rightarrow 20\%$$

$$F_{Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2} = 412,5 \frac{\text{kmol}}{\text{año}} Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$$

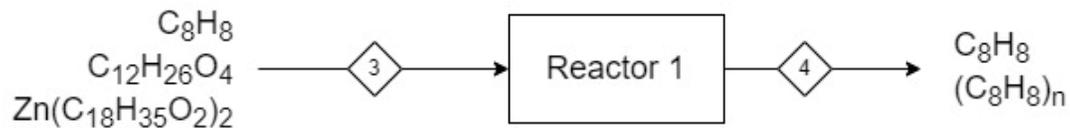
Figura 42

Balace másico en el mezclador



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

$$E = S$$

Figura 43*Balance másico en el reactor 1*

El iniciador conserva su masa actuando como catalizador, por lo que no se especificarán sus balances, dado que las entradas serán igual a las salidas. La especie que reacciona es el estireno en un 35%, por tanto, el flujo de estireno que no se polimeriza se encuentra empleando la Ecuación (5).

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

Remplazando datos

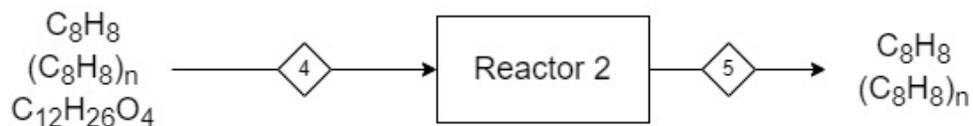
$$3,3 \times 10^4 \frac{\text{kmol}}{\text{año}} C_8H_8 - S + 0 - (0,35 * 3,3 \times 10^4 \frac{\text{kmol}}{\text{año}} C_8H_8) = 0$$

$$S = 21450 \frac{\text{kmol}}{\text{año}} C_8H_8 \text{ sin polimerizar}$$

El flujo de polímero generado de la prepolimerización es

$$0 - S + 0 + \left(0,35 * 3,3 \times 10^4 \frac{\text{kmol}}{\text{año}} C_8H_8 \right) - 0 = 0$$

$$S = 11550 \frac{\text{kmol}}{\text{año}} (C_8H_8)_n$$

Figura 44*Balance másico en el reactor 2*

En este caso se alcanza una conversión máxima de 81% del monómero. Por tanto, el flujo de estireno sin reaccionar es

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

$$21450 \frac{\text{kmol}}{\text{año}} C_8H_8 - S + 0 - (0,81 * 21450 \frac{\text{kmol}}{\text{año}} C_8H_8) = 0$$

$$S = 4075,5 \frac{\text{kmol}}{\text{año}} C_8H_8$$

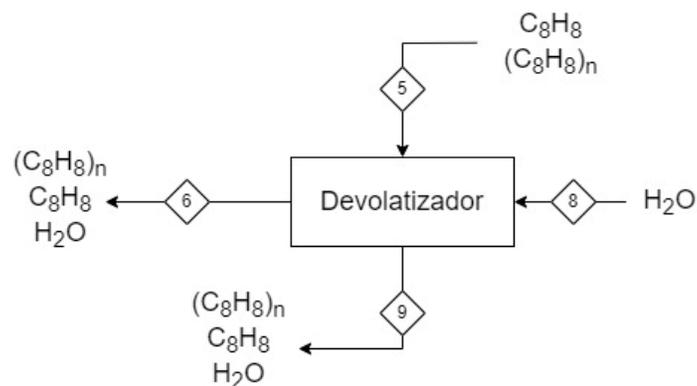
El flujo total de polímero producido es:

$$11550(C_8H_8)_n - S + (0,81 * 21450 \frac{\text{kmol}}{\text{año}} C_8H_8) - 0 = 0$$

$$S = 28924,5 \frac{\text{kmol}}{\text{año}} (C_8H_8)_n$$

Figura 45

Balance másico en el devolatizador



En el devolatizador se extrae la mayor parte de monómero no polimerizado que puede recuperarse nuevamente. En esta unidad se apartarán componentes de bajo peso molecular formados durante la polimerización, así como, monómero residual, disolventes y agua que se encuentren en la masa fundida (Tadmor & Gogos, 2006).

El flujo 6 se compone de la siguiente manera

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

$$E = S$$

$$F_{C_8H_8} = 4075,5 * 0,999 = 4071,424 \frac{kmol}{año} C_8H_8 \text{ sin reaccionar}$$

La composición estimada de cadenas poliméricas volátiles de bajo peso molecular en la polimerización de estireno según la patente desarrollada por (M. Sosa et al., 1994) pueden ser de un 0,5 a 1,5 por ciento del peso de la masa fundida, adicionalmente se recomienda su separación a temperaturas de 200 °C a 240 °C.

$$F_{(C_8H_8)_n} = 28924,5 \frac{kmol}{año} (C_8H_8)_n * 0,015 = 433,433 \frac{kmol}{año} (C_8H_8)_n \text{ Volatil}$$

$$450,45 \frac{kmol}{año} (C_8H_8)_n \text{ Volatil} * 0,999 = 433,433 \frac{kmol}{año} (C_8H_8)_n \text{ Volatil}$$

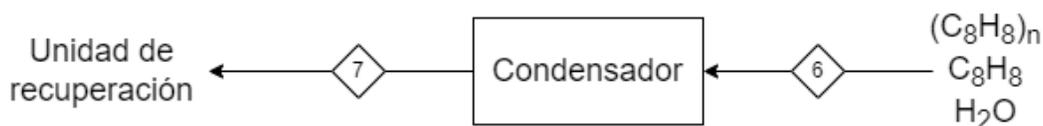
La corriente 8, que es la entrada de agua ingresa con un flujo de:

$$F_{H_2O} \text{ Entrada} = F_{H_2O} \text{ Salida} = 564,3 \frac{kmol}{año} H_2O$$

Como resultado de la corriente 9 se obtiene mayormente la presencia de la masa fundida del polímero, en este caso se pueden obviar el resto de corrientes ya se consideran como micelas que nos representativas para el proceso de extrusión.

Figura 46

Balance másico en el condensador



La corriente 7 presenta las mismas características en cuanto a flujos molares de la corriente 6, en esta unidad ocurre el cambio de estado de gas a líquido, para que posteriormente, se puedan recuperar los diferentes compuestos para su reciclado o desecho.

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

$$E = S$$

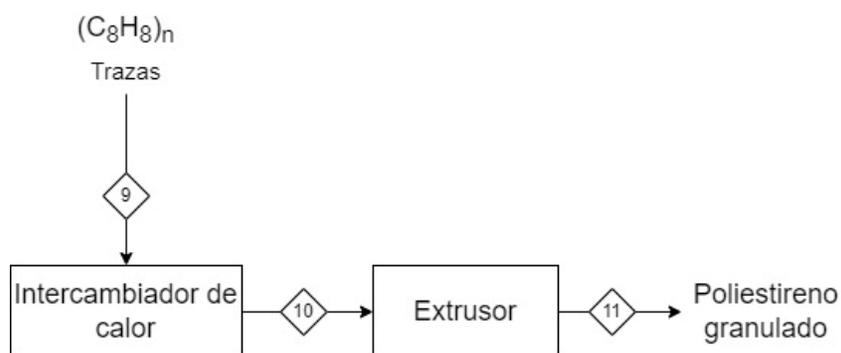
$$F_{(C_8H_8)_n} = 433,433 \frac{kmol}{año} (C_8H_8)_n \text{ Volatil}$$

$$F_{C_8H_8} = 4071,424 \frac{kmol}{año} C_8H_8 \text{ sin reaccionar}$$

$$F_{H_2O} = 564,3 \frac{kmol}{año} H_2O$$

Figura 47

Balance másico en la extrusora



El flujo que se dirige a la a la extrusora este compuesto mayormente de polímero y trazas del resto de componentes del proceso. El flujo molar será el mismo para el caudal 9, 10, 11.

$$F_{(C_8H_8)_n} = 28924,5 \frac{kmol}{año} (C_8H_8)_n - 433,433 \frac{kmol}{año} (C_8H_8)_n \text{ Volatil}$$

$$F_{(C_8H_8)_n} = 28491,066 \frac{kmol}{año} (C_8H_8)_n$$

Búsqueda de todas las variables faltantes para completar el proceso

Como se ha visto en la literatura citada la conversión del sistema de polimerización de estireno se ve influenciado por la temperatura, tiempo de reacción y el tipo de iniciador, también denominado catalizador. Para evaluar el cambio de flujo másico, se propone variar la cantidad de flujos obtenidos mediante el cambio de la especie iniciadora que se insertara al sistema con las composiciones mostradas en la Tabla 16.

Tabla 16

Composiciones de los flujos de entrada para la obtención del polímero

Reactivo	Composición de alimentación
Monómero	80%
Iniciador	20%
Aditivo	100%

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

Para el planteamiento de la mejora se consideraron tres alternativas de especies iniciadoras como TBPO-L233, que se compone de terbutilperoxoato y etil 3,3 (t-butil peroxi) butirato, TBPO-L118 que contiene de terbutilperoxoato y 2,5 dimetil-2,5 bis (benzoil peroxi) hexano, y 1,1-di-t-butilperoxi-3,3,5-trimetilciclohexano ($C_{12}H_{26}O_4$).

Tabla 17

Datos registrados con el uso de diferentes iniciadores

Conversión	Rango de conversión (%)	Tiempo de reacción (h)	Iniciador
Reactor 1	16	1	TBPO-L233
	17		TBPO-L118
	40		$C_{17}H_{34}O_4$
Reactor 2	86	5	TBPO-L233
	92		TBPO-L118
	85		$C_{17}H_{34}O_4$

Explicación y detalle de los rendimientos reportados en la literatura

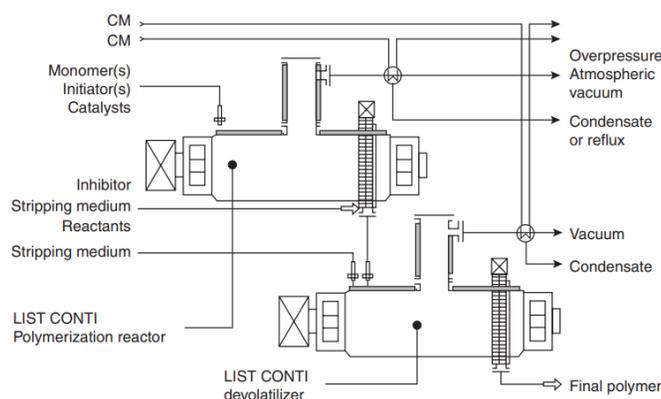
Durante la recopilación de información tanto en patentes y en artículos científicos no se lograron obtener datos precisos sobre el detalle de los rendimientos en las industrias dedicadas a la síntesis de PS, debido a que las empresas que constan como asignatarios de las patentes no mantienen los datos de producción en cuanto a datos específicos como el rendimiento de corrientes de forma pública. Los rendimientos reportados de los flujos de esta investigación fueron comparados mediante la prueba ANOVA y pruebas de comparación múltiples.

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

La polimerización en masa o granel, incluye un monómero y un iniciador como componentes principales al monómero y polímero. Un inconveniente de este tipo de polimerización es la disipación de calor producido por la reacción, sin embargo, se usa ampliamente para la fabricación de productos modelados. Para mejorar la polimerización el monómero debe destilarse, y el producto final debe enjaguarse. Para lograr mejorar el proceso convencional de la polimerización en masa, en la Figura 48, se observa el reactor *Kneader* que realiza varios procedimientos a la vez.

Figura 48

Reactor Kneader para la polimerización a granel



Nota. Tomado de (Synthetic polymer fibers and their processing requirements).

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

La tabla de ANOVA muestra el análisis por fuente de variabilidad en este caso se ha determinado que las fuentes son las conversiones y el flujo de entrada. En la Tabla 19 se muestran los resultados donde se obtuvo un total de grados de libertad (GL) de 7 para el análisis. Se muestra el estadístico F que indica la variabilidad de las fuentes frente al error, como se observa los valores que se obtienen como resultados son elevados por tanto se dice que la variabilidad es grande, por tanto, las dos fuentes influyen sobre los resultados de los flujos, además los valores de p son cercanos a cero. Entonces se rechaza la hipótesis nula de que las medias son iguales por fuente de variación.

Tabla 18

Datos de la prueba ANOVA

Conversión	Flujos de entrada	Flujos optimizados	Tratamientos
81	41250	28491,06637	T1
81	53625	34384,63767	T2
86	41250	28682,84879	T3
86	53625	37287,70342	T4
92	41250	30347,13013	T5
92	53625	38454,00059	T6
85	41250	29580,00045	T7
85	53625	37038,38628	T8

Tabla 19*Análisis de Varianza*

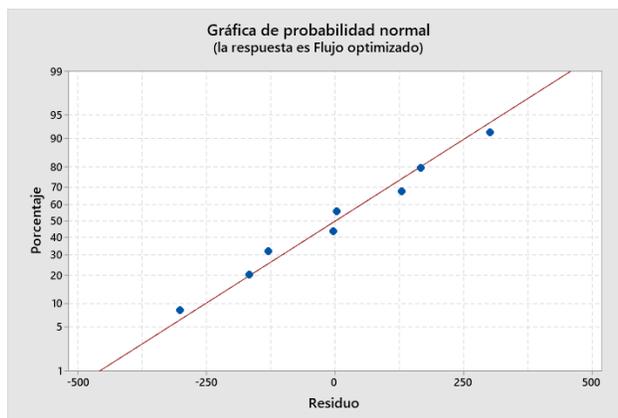
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Conversión	3	17062643	5687548	50,77	0,005
Flujos de entrada	1	128841597	128841597	1150,21	0,000
Error	3	336047	112016		
Total	7	146240288			

Nota. SC Ajust es la suma de cuadrados, MC Ajust son los cuadrados medios ajustados que se emplean para calcular el estadístico F y p es el valor de probabilidad.

Para verificar la validez de los resultados del análisis de varianza se deben cumplir los supuestos del modelo mediante el análisis de los residuos. Estos supuestos son con respecto a la normalidad, varianza constante e independencia. Para verificar el supuesto de normalidad se grafican los residuos y deben mostrar una tendencia a la alineación con desviaciones moderadas como se observa en la Figura 49, por tanto, el supuesto se cumple.

Figura 49

Gráfica para analizar la probabilidad normal

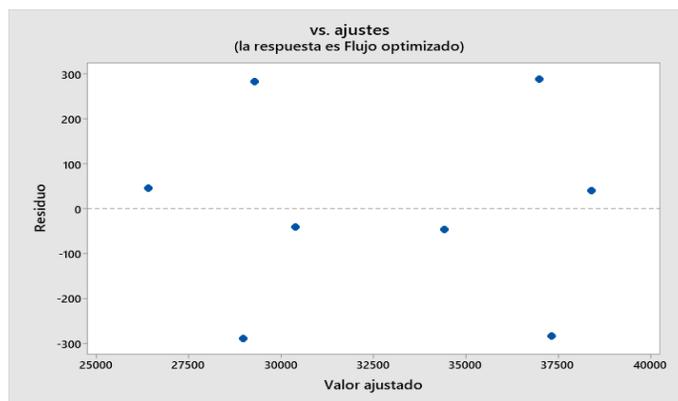


El supuesto de varianza constante se observa en la Figura 50. Donde se debe ver una distribución variante sobre la banda horizontal, cuando los puntos toman una tendencia a

formar una distribución en forma de cono el supuesto no se cumple. Como se observa en la Figura 50, la distribución no presenta estas características por lo que el supuesto de varianza constante se cumple.

Figura 50

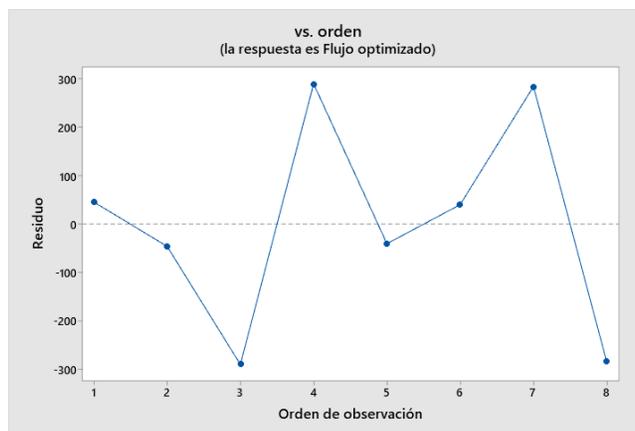
Gráfica para analizar la varianza constante



Finalmente, en la Figura 51, como se observa la gráfica muestra una tendencia en forma de zigzag lo que es característico de un patrón no aleatorio, por lo que el supuesto si se cumple.

Figura 51

Gráfica para analizar la independencia



Otro criterio de evaluación a la que se sometieron los datos en vista de que se rechazó la hipótesis nula, es a la comparación de medias por prueba de rangos múltiples de Fisher que indica si las fuentes de variabilidad pueden considerarse iguales o diferentes entre sus mismos niveles, en este caso las diferentes conversiones y flujos de entrada.

En la Tabla 20, se muestra el resultado de las comparaciones de las conversiones donde se encontró que la conversión de polimerización final de 92% es diferente de todas las conversiones por lo que se encuentra en la agrupación A. Por otra parte, las conversiones de 85% y 86%, en la agrupación B, se consideran iguales, debido a que la variación del flujo de salida de PS obtenido de cada conversión no es representativa. Finalmente, la conversión de 81% se considera diferente del resto de conversiones encontrándose en la agrupación C. Por lo que se evidencia nuevamente que los iniciadores elegidos son fuentes de variación.

Tabla 20

Resultados de la prueba de rangos múltiples de Fisher

Conversión	N	Agrupación
92	2	A
85	2	B
86	2	B
81	2	C

Nota. La prueba se realizó con un 95% de confianza.

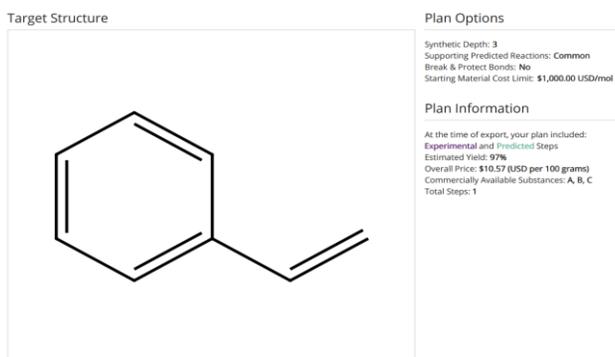
Ejecutar un análisis de retro síntesis online con propósito de comparación

El criterio para reportar las vías de retro síntesis se selecciona en función de la asertividad del software para reportar síntesis confiables, se emplearon dos herramientas de análisis como *SciFinder* e *IBM RXN for Chemistry*, de tal forma que pueden ser síntesis no confiables, estadísticamente no comprobables y síntesis con una confiabilidad aceptable.

Reporte del producto final

Figura 52

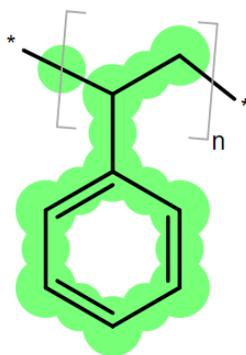
Interpretación de la unidad repetitiva en el polímero PS en SciFinder



Mediante *SciFinder* e *IBM RXN for Chemistry* se ingresa la estructura molecular de la unidad repetitiva, en este caso el monómero estireno, para obtener rutas de retro síntesis. Como resultado del ingreso la plataforma indica que a partir de la unidad repetitiva del polímero.

Figura 53

Interpretación de la molécula PS en IBM RXN for Chemistry



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

Para realizar la retro síntesis se han seleccionado las herramientas virtuales *IBM RXN for Chemistry* y *SciFinder*, que son recursos electrónicos de química digital que se

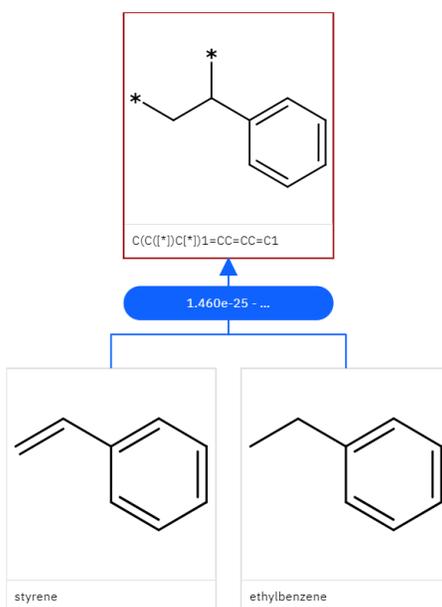
fundamentan en la transformación molecular, es decir el software con el que funciona este recurso relaciona los átomos de la molécula con información disponible de sus respectivas fuentes de datos tomando en cuenta la interacción de cada elemento presente en la molécula, por tanto, es útil para predecir reacciones químicas con el fin de establecer un camino de retro síntesis a partir de la molécula de interés, en este caso PS. El interfaz que manejan estas plataformas permite el ingreso de la molécula mediante su representación gráfica en el espacio de trabajo.

Interpretar las reacciones químicas y los mecanismos de reacción mediante ingeniería inversa

Mediante el recurso *IBM RXN for Chemistry* se obtuvieron resultados más satisfactorios debido a que esta plataforma fue posible dibujar la molécula de interés de mejor manera al utilizar los corchetes que indica la unidad repetitiva en la cadena polimérica como se observa en la Figura 55 y 56.

Figura 54

Interpretación de la molécula PS en IBM RXN

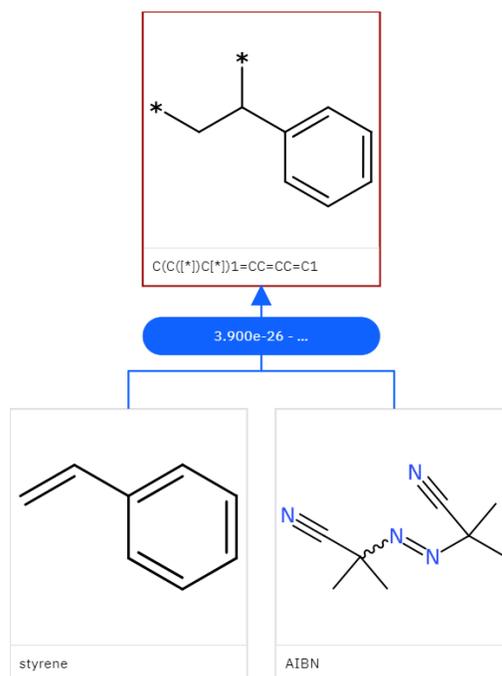


El análisis retro sintético emplea con la finalidad de retroceder en pasos intermedios hasta el conjunto de moléculas más sencillas que se constituyen como los precursores de la molécula que se ingresa en un inicio.

En el caso de la Figura 52 se establece que el PS se puede obtener mediante la reacción del estireno y etilbenceno. Esta reacción se constituye como una alternativa eficiente misma que se menciona en la patente No. US2813089A desarrollada por Twaddle et al., (1955) donde se obtiene PS directamente de estireno a partir de una solución formada por deshidrogenación selectiva del etilbenceno.

Figura 55

Interpretación de la molécula PS en IBM RXN



Otra vía de reacción encontrada se planteó a partir de la reacción del estireno con el compuesto Azobisisobutyronitrilo (AIBN) que se usa comúnmente como un agente de soplado para plásticos en polimerizaciones vinílicas.

Reporte mediante tablas los datos obtenidos para cada reacción de polimerización

Con respecto a los cálculos realizados en los balances de materia de cada unidad de operación para la obtención del polímero. A continuación, se muestran los resultados cuando los reactores 2 presentan una conversión del 35% y 81% respectivamente cuando se usa $C_{12}H_{26}O_4$ como iniciador de reacción.

Tabla 21

Tabla de resumen de flujos molares

Componente	1	2	3	4	5	6
C_8H_8	33000	-	33000	21450	4075,5	4071,424
$(C_8H_8)_n$	-	-	-	11550	28924,5	433,433
H_2O	-	-	-	-	-	564,300
$Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$	-	412.5	412.5	412.5	412.5	-

Nota. Esta tabla muestra los flujos molares en kmol/año de las especies que intervienen en la polimerización de estireno para obtener PS. Cuando se emplea 8250 kmol/año de iniciador.

Tabla 22

Tabla de resumen de flujos molares

Componente	7	8	9	10	11
C_8H_8	4071,424	-	4,075	4,075	4,075
$(C_8H_8)_n$	433,433	-	28491,066	28491,066	28491,066
H_2O	564,300	564,300	-	-	-
$Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$	-	-	412.5	412.5	412.5

Nota. Esta tabla es la continuación de la Tabla 21.

Por otra parte, los flujos resultantes de los cambios de especie iniciadora se visualizan a continuación. En la Tabla 23 y 24 se muestran los valores obtenidos cuando se emplea un iniciador de TBPO-L233, en la Tabla 25 y 26 se muestra la conformación de las corrientes cuando se emplea un iniciador de TBPO-L118. Finalmente, en la Tabla 27 y 28 se muestran los valores de las corrientes molares cuando se emplea $C_{12}H_{26}O_4$ como iniciador.

Tabla 23

Flujos molares de las corrientes para la producción del polímero

Componentes	1	2	3	4	5	6
C_8H_8	33000	-	33000	27720	3880,8	3876,919
$(C_8H_8)_n$	-	-	-	5280	29119,2	436,351
H_2O	-	-	-	-	-	564,300
$Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$	-	412,5	412,5	412,5	412,5	-

Nota. Esta tabla se obtuvo con valores de conversión de 16% en el reactor 1 y 86% en el reactor 2.

Tabla 24

Flujos de las corrientes para la producción de polímero

Componente	7	8	9	10	11
C_8H_8	3876,919	-	3,880	3,880	3,880
$(C_8H_8)_n$	436,351	-	28682,848	28682,848	28682,848
H_2O	564,300	564,300	-	-	-
$Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$	-	-	412,5	412,5	412,5

Nota. Continuación de la Tabla 23.

Tabla 25*Flujos molares de las corrientes para la producción del polímero*

Componentes	1	2	3	4	5	6
C ₈ H ₈	33000	-	33000	27390	2191,2	2189,008
(C ₈ H ₈) _n	-	-	-	5610	30808,8	461,669
H ₂ O	-	-	-	-	-	564,3
Zn(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂	412,5	412,5	412,5	412,5	412,5	-

Nota. Esta tabla se obtuvo con valores de conversión de 17% en el reactor 1 y 92% en el reactor 2.

Tabla 26*Flujos de las corrientes para la producción de polímero*

Componente	7	8	9	10	11
C ₈ H ₈	2189,008	-	2,191	2,191	2,191
(C ₈ H ₈) _n	461,669	-	30347,130	30347,130	30347,130
H ₂ O	564,3	564,3	-	-	-
Zn(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂	-	-	412,5	412,5	412,5

Nota. Continuación de la Tabla 25.

Tabla 27*Flujos molares de las corrientes para la producción del polímero*

Componentes	1	2	3	4	5	6
C ₈ H ₈	33000	-	33000	19800	2970	2967,030
(C ₈ H ₈) _n	-	-	-	13200	30030	449,999
H ₂ O	-	-	-	-	-	564,300
Zn(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂	-	412,5	412,5	412,5	412,5	-

Nota. Esta tabla se obtuvo con valores de conversión de 40% en el reactor 1 y 85% en el reactor 2.

Tabla 28*Flujos de las corrientes para la producción de polímero*

Componente	7	8	9	10	11
C ₈ H ₈	2967,030	-	2,970	2,970	2,970
(C ₈ H ₈) _n	449,999		29580,000	29580,000	29580,000
H ₂ O	564,3	564,3	-	-	-
Zn(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂	-	-	412,5	412,5	412,5

Nota. Continuación de la Tabla 26.

Los rendimientos globales de las reacciones se calcularon por la razón entre el total en kmol/año de PS a partir de la cantidad inicial del monómero, Tabla 29. Se tomaron los flujos obtenidos del balance masico de referencia cuando se emplea el iniciador 2,2-di(terc-butilperoxi)butano así como el resultado del uso de otros iniciadores como el TBPO-L233, TBPO-L118 y C₁₂H₂₆O₄ como iniciador.

Tabla 29*Rendimientos globales de los diferentes casos de reacción*

Alimentación de estireno	Cantidad de PS	Rendimiento (%)
(kmol/año)	(kmol/año)	
33000	28491,0664	0,8633
33000	28682,8488	0,8691
33000	30347,1301	0,9196
33000	29580,0005	0,8963

Capítulo V

Conclusiones y recomendaciones

Conclusiones

- En este trabajo bibliográfico se investigó y recabó información relevante sobre el polímero comercial PS. Para la recolección de datos se indagó información a partir de la estructura del polímero hasta los procesos industriales de producción de poliestireno, por lo cual, fue necesario llevar a cabo un contraste de las diferentes fuentes bibliográficas, como artículos científicos y patentes, referentes a la estequiometría para estructurar correctamente el proceso de polimerización.
- Se presentó el diagrama de proceso que permitirá la producción de PS en base a la información disponible de las diferentes fuentes bibliográficas. Se analizaron las alternativas de producción, en este caso se eligió el método de polimerización en masa, puesto que, desde el punto de vista técnico y económico, este método se destaca por lograr una buena economía mediante un proceso sencillo al emplear como materias primas principales el monómero en conjunto con especies iniciadoras, generalmente peróxidos y azocompuestos, para promover la reacción de radicales libres que propiciara la obtención del polímero PS.
- Mediante el contraste de la información bibliográfica se logró determinar los factores principales que determinan los balances másicos de la producción de PS, por lo que la conversión del monómero estireno está regida por la influencia del tipo de iniciador principalmente. Siguiendo las especificaciones de la bibliografía se establecieron las condiciones de trabajo del proceso y se seleccionó la especie 2,2-di(tert-butilperoxi)butano ($C_{12}H_{26}O_4$) como iniciador de reacción que produce conversiones de 35 y 81 por ciento en las zonas de prepolimerización y polimerización final

respectivamente, dando como resultado un flujo molar de 28491,066 kmol/año equivalente a 2967,344 t/año. Para la mejora del proceso cuando se emplea TBPO-L118 que está compuesto de terbutilperoxoato y 2,5 dimetil-2,5 bis (benzoilperoxi) hexano el flujo molar el mayor alcanzando un flujo molar total de 30347,13 kmol/año que es equivalente a 3160,653 t/año.

- Para el reporte final se realizó la prueba estadística ANOVA que indica que el flujo másico experimenta un incremento significativo cuando se emplean iniciadores de reacción diferentes a $C_{12}H_{26}O_4$ para la síntesis de PS a partir de 28491,066 kmol/año equivalente a 3436.95 t/año de estireno, la especies iniciadoras que proporciona conversiones de los flujos de 16 a 86 por ciento en el caso de TBO-L233, 17 a 92 por ciento en el caso de TBPO-L118 y de 40 a 85 por ciento en el caso de $C_{12}H_{26}$, producen rendimientos globales de 86,91% , 91,96% y 89,63% respectivamente. Adicionalmente se realizó un análisis de retro síntesis mediante las plataformas *SciFinder* e *IBM RXN for Chemistry*, para proporcionar información adicional referente a las vías de síntesis para la producción de PS. Mismas que fueron constatadas mediante la bibliografía para constar su posibilidad de síntesis.

Recomendaciones

- Se sugiere implementar el análisis de costos orientado a la implementación de maquinaria y equipos de producción, así como a los costos de instalación, para lograr estructurar una visión más amplia del trabajo investigativo.
- Se recomienda completar la información recopilada en este trabajo orientada al mejoramiento del proceso con el fin desarrollar operaciones amigables con el ambiente para mitigar el impacto causado por el mal uso del poliestireno.
- Implementar el uso de plataformas de retro síntesis química como SciFinder, debido a que este tipo de herramienta propician información valiosa para la implementación de vías de síntesis, así como información sobre los proveedores de especies químicas.
- Se recomienda implementar un estudio experimental con el fin de establecer parámetros en cuanto a la comparación de los rendimientos obtenidos en esta investigación.

Bibliografía

- Billmeyer, F. (2020). *Ciencia de los polímeros* (Areal. R, Ed.; 2nd ed.). Reverté.
- Braun, D., Cherdrón, H., Rehahn, M., Ritter, H., & Voit, B. (2013). *Polymer Synthesis: Theory and Practice*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-28980-4>
- Chanda, M. (2017a). *Plastics Technology Handbook, Fifth Edition*. In *Plastics Technology Handbook, Fifth Edition*. <https://doi.org/10.1201/9781315155876>
- Chanda, M. (2017b). *Plastics Technology Handbook* (CRC Press, Ed.; 5th ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315155876>
- Charles, D., Kimman, L., & Saran, N. (2021). *The plastic waste makers index*. www.minderoo.org/plastic-waste-
- Comisión Europea. (2009). *Producción de Polímeros*. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. <http://www.prtr-es.es/data/images/PRODUCCIÓN-DE-POLÍMEROS-1BDCAAE0950F2E40.pdf>
- Contreras, E., Vargas, F., & Ríos, R. (2018). *Procesos de Fabricación en Polímeros y Cerámicos* (1st ed.). Ediciones de la U.
- Eberstaller, R., & Hintermeier, G. (2009). *Polímeros de estireno expandibles* (Patent No. ES2523351T3).
- Ebewele, R. Oboigbaotor. (2000). *Polymer science and technology*. CRC Press.
- Erman, B., Mark, J., & Roland, M. (2013). *The Science and Technology of Rubber Fourth Edition*.
- Ertem, G. (2015). Oligomer. In *Encyclopedia of Astrobiology* (pp. 1765–1765). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-44185-5_1103
- Federal Reserve Bank of St. Louis. (2021). *Gross Domestic Product: Plastics and Rubber Products Manufacturing*.
- Felder, R. M. (2009). Principios elementales de los procesos químicos. *Termodinámica*.

- García, J., Dobado, J. A., Calvo-Flores, F. G., & Martínez-García, H. (2016). Organic Synthesis Experiments. In *Experimental Organic Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803893-2.50008-5>
- Gonzales, I., & Oliva, H. (1995). Efecto del tipo de iniciador en la polimerización de estireno. *Revista Técnica de La Universidad Del Zulia*, 18, 313–320.
- Gooch, J. W. (2011). Glass Transition. In *Encyclopedic Dictionary of Polymers*. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6247-8_5520
- Haider, S., Kausar, A., & Muhammad, B. (2017). Overview on Polystyrene/Nanoclay Composite: Physical Properties and Application. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56(9), 917–931. <https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1233563>
- Harper, C. A., & Petrie, E. M. (2004). Plastics materials and processes - a concise encyclopedia - Book Review. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 20(4). <https://doi.org/10.1109/mei.2004.1318854>
- Im, B., Jeon, J., Jeong, B., & Oh-ik, H. (2000). *Method of Preparing Modified Syndiotactic Polystyrene by Extruder* (Patent No. KR100663728B1).
- Jang, S. C., Lim, J.-G., Bai, J.-H., & Kim, H.-J. (2000). *Method for producing polar modified syndiotactic polystyrene* (Patent No. JP3742623B2).
- Kehinde, A. J., Usman, M. A., & Owolabi, R. U. (2013). Solvent-initiator compatibility and sensitivity of conversion of styrene homo-polymerization. *Journal of Polymer Engineering*, 33(9). <https://doi.org/10.1515/polyeng-2013-0159>
- Koltzenburg, S., Maskos, M., & Nuyken, O. (2017). *Polymer Chemistry*.
- Latinen, G. (1974). *Continuous mass styrene-type monomer polymerization process* (Patent No. 3828139). US3838139A.

- Lee, J. H., Bang, H.-B., & Lee, H.-R. (2007). *Método para producir cuentas de poliestireno expandibles que tienen excelentes propiedades termoaislantes* (Patent No. ES2400244T3).
- Lee, M. hyung, Jung, Y. M., Kim, Y. J., & Park, D. Y. (2004). *Novel Modified Syndiotactic Polystyrene and Method for Preparing The Same* (Patent No. KR100671134B1).
- Leithäuser, H., Reese, D., & Recklinghausen, J. (1984). *Method for controlling the size of the pearls in the production of expandable styrene polymerisates by suspension polymerisation* (Patent No. DE3331569A1).
- Magdy, H. (2019). Solution and Bulk Polimerization. *Higher Technological Institute-Tenth of Ramadan City*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.16472.96001/2>
- Mark, J. E. (2007). Physical Properties of Polymers Handbook 2nd Edition. In *Springer Science+Business Media, LLC*.
- Matsubara, T., Ito, N., Ishida, Y., & Iwamoto, M. (1980). *Process for the production of styrene polymers* (Patent No. US4376847A).
- Matsuda, S. (2011). *Polystyrene: Properties, Performance and Applications* (Inc. Nova Science Publishers, Ed.).
- Maul, J., Frushour, B. G., Kontoff, J. R., Eichenauer, H., & Ott, K.-H. (2000). Polystyrene and Styrene Copolymers. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. https://doi.org/10.1002/14356007.a21_615
- Morita, T., & Shimazu, K. (1987). *Production of styrene resins by continuous bulk polymerization* (Patent No. US4948847A).
- Mórtola, J., Baduy, A., & Gómez, X. (2020, August). EXPO encuentro de negocios del sector plástico. *Situación de La Industria Plástica En El Ecuador, Retos y Oportunidades*.
- Murphy, R. M. (2007). Introducción a los procesos químicos. In *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53, Issue 9).

- Naegele, D., Dieter, K. H., & Glück, G. (1997). *Expandable styrenic polymer containing thermanous particles* (Patent No. EP0915127A2).
- Noordegraaf, J. (2003). *Poliestireno expandible (EPS), particulado, metodo para preparar poliestireno expandible, particulado asi como utilizacion especial de la espuma de poliestireno expandido* (Patent No. ES2280007T3).
- Paletta, A., Leal Filho, W., Balogun, A.-L., Foschi, E., & Bonoli, A. (2019). Barriers and challenges to plastics valorisation in the context of a circular economy: Case studies from Italy. *Journal of Cleaner Production*, 241, 118149.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118149>
- Pesce, W., & Wiley, P. (2007). *March's Advanced Organic Chemistry*.
- Plastics. (2021). *2021 Size and Impact*.
- Rapin, P. (2021). *Prontuario del Rio* (8th ed.). Reverte.
- Ravve, A. (2012). *Principles of Polymer Chemistry*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-2212-9>
- Renker, A., Khac, N., & Streif, F. (1982). *Reactor for continuous polymerization in highly viscous media* (Patent No. CH649230A5).
- Rodriguez, F., Cohen, C., Ober, C. K., & Archer, L. (2014). *Principles of Polymer Systems*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b17873>
- Rudin, A., & Choi, P. (2013). The Elements of Polymer Science and Engineering. In *The Elements of Polymer Science and Engineering*. <https://doi.org/10.1016/C2009-1-64286-6>
- Rupyshev, L., Kleptsova, E., Krivchenko, L., & Barbolina, G. (2002). *Method for preparing impact-strength polystyrene* (Patent No. RU2217442C1).
- Scheirs, J., & Priddy, D. (2003). *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers* (J. Scheirs & D. B. Priddy, Eds.). John Wiley & Sons, Ltd.
<https://doi.org/10.1002/0470867213>

- Shiro, K., & Müllen, K. (2020). Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. In *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36199-9>
- Sosa, J. (1986). *Continuous production of high impact polystyrene* (Patent No. KR940010967B1).
- Sosa, M., Robert, M., James, N., Weguespack, B., & Scott, W. (1994). *Method for reducing volatiles in polymerized styrene* (Patent No. US5540813A).
- Su, W.-F. (2013). *Principles of Polymer Design and Synthesis* (Vol. 82). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-38730-2>
- Superintendencia de Compañías. (2022). *Ficha sectorial de fabricación de plásticos en formas primarias*.
- Tadmor, Z., & Gogos, C. G. (2006). *Principles of Polymer Processing* (2nd ed.). Willey Interscience.
- Terashima, T. (2015). Polystyrene (PSt). In *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* (pp. 2077–2091). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-29648-2_255
- Thayer, D. (1963). *Bulk polymerization process* (Patent No. US3349070A). Shell EE.UU. Inc.
- Tsai, J.-C., Liou, G., Peng, S., & Wang, J. (1996). *Catalyst composition for producing high syndiotactic polystyrene and method for producing polystyrene using the same* (Patent No. JP2957510B2).
- Twaddle, W., Arthur, H., & Arnold, V. (1955). *Direct production of polystyrene from petroleum by-product ethylbenzene* (Patent No. US2813089A).
- Uribe, V. (2010). Los polímeros síntesis, caracterización, degradación y reología. In 1996.
- US EPA. (2014). Emissions Factors & AP 42. *Organic Chemical Process Industry. Chapter 6. Section 1.4*.
- Vrontis, D. (2022). *Polystyrene Global Market Report 2022*.

- Wang, F., Chang, L., Hu, Y., Wu, G., & Liu, H. (2019). Synthesis and Properties of In-Situ Bulk High Impact Polystyrene Toughened by High cis-1,4 Polybutadiene. *Polymers*, 11(5), 791. <https://doi.org/10.3390/polym11050791>
- Wünsch, J. (2000). *Polystyrene, Synthesis, Production and Applications* (4th ed., Vol. 10). Rapra.
- Wypych, G. (2016). Handbook of Polymers. In *Handbook of Polymers: Second Edition* (2nd ed.). <https://doi.org/10.1016/C2015-0-01462-9>

Anexos