

Bases para la modelación de la polimerización en el proceso de producción de PVC

Basis for polymerization modeling on pvc production process

CARLOS CONTRERAS BOHORQUEZ

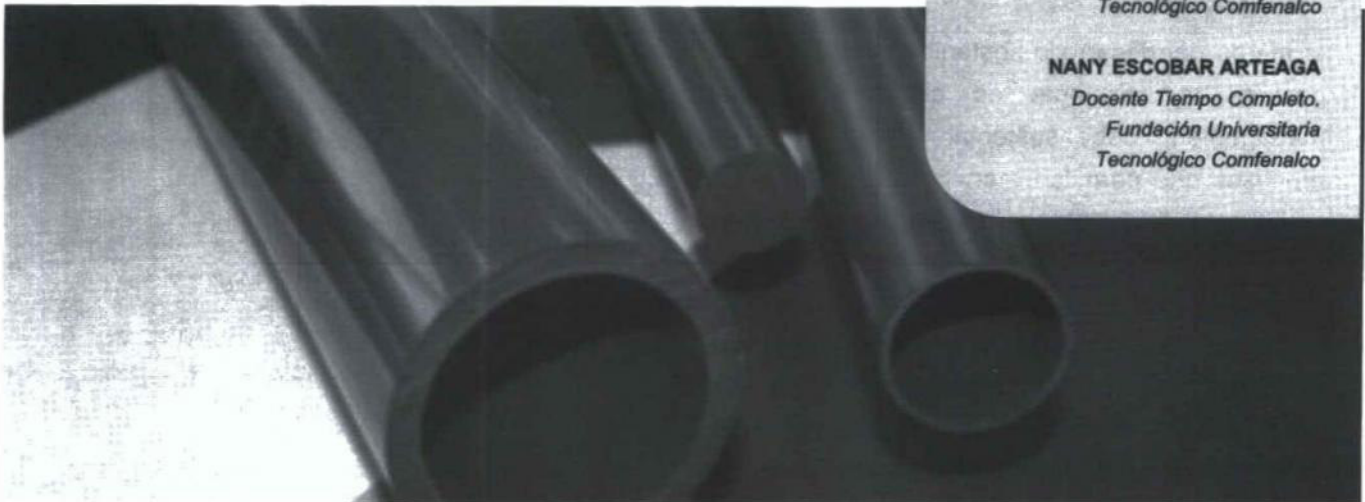
*Docente Catedrático,
Fundación Universitaria
Tecnológico Comfenalco*

LOURDES MERIÑO STAND

*Coordinadora de Investigación
Fundación Universitaria
Tecnológico Comfenalco*

NANY ESCOBAR ARTEAGA

*Docente Tiempo Completo,
Fundación Universitaria
Tecnológico Comfenalco*



RESUMEN: El presente artículo presenta los resultados del estudio de las bases teóricas de la polimerización, lo cual se encuentra ajustado a la realidad de la industria local en el proceso de producción de Policloruro de vinilo (PVC) y permite el análisis de las operaciones unitarias del proceso, la descripción de los reactores empleados y el conocimiento de las condiciones reales bajo un esquema de interacción y facilitando el desarrollo de competencias propias de un técnico o tecnólogo que se desempeñara en el sector petroquímico – plástico.

En el desarrollo del proyecto se realizó la revisión del proceso de producción de PVC y se seleccionó la polimerización como la operación unitaria más representativa de este proceso. Una vez seleccionada la polimerización se procedió a realizar los modelos de cálculo, el estudio de las condiciones de operación y el diseño de una herramienta interactiva para la simulación del reactor de polimerización, a su vez se desarrollo el plan de prácticas para los usuarios del simulador y el plan de transferencia del paquete tecnológico.

PALABRAS CLAVES: Operaciones unitarias, procesos, simulación, software.

ABSTRACT: The main purpose of this article is to show some studies results about polymerization theory basis, according to local industrial actuality on polyvinyl chloride production process (PVC) and enables the analysis of unitary operations in the process, the descriptions of reactors used and, knowledge of real conditions under an interaction scheme and easing competence development which best describes Técnicos and Tecnólogos (equivalent to AS and ASS in North America) working on petrochemical plastic field.

A revision of PVC PRODUCTION PROCESS was made during this project's development and, polymerization was selected as the most representative unitary operation of this process. Once the polymerization was selected, we proceeded to make computational models, the operation conditions studies and, the design of an interactive tool for the simulation of the polymerization reactor, and practice plans for the simulator users and transference plan for the technological package were done, too.

KEY WORDS: Unitary operations, processes, simulation, software.

1. INTRODUCCIÓN

La Fundación Universitaria Tecnológico Comfenalco cuenta con cuatro programas diseñados para cumplir con las exigencias de formación a nivel técnico y tecnológico para el sector petroquímico y plástico, los cuales fueron diseñados en las áreas de operación de plantas e instrumentación de procesos, teniendo en cuenta las necesidades de este importante sector de la economía regional y nacional.

La industria de petroquímica y plástica actualmente es una de las más tecnificadas y líder en la implementación de tecnología, por lo cual la formación de los operadores de planta e instrumentistas debe contar con herramientas que garanticen las competencias necesarias para el buen desempeño en los lugares de trabajo.

Una de las opciones para el desarrollo de competencias en los estudiantes se realiza mediante paquetes tecnológicos que ayudan a la comprensión de las operaciones unitarias que existen en las industrias; mediante estos paquetes, el estudiante puede apropiarse conceptos, términos y conocimientos, a la vez que interactúa con el software verificando los cambios en los valores de las variables de salida, de acuerdo a las variables de entrada asignadas; esto ha permitido mejorar la manera como se lleva a cabo el proceso de aprendizaje – enseñanza de las operaciones unitarias.

En la actualidad se encuentran en el mercado diversos software y herramientas computacionales que integran los módulos de operaciones unitarias y la teoría correspondiente. Los softwares representan una alta inversión para las instituciones que desean adquirirlos, como en el caso de HIGH OPER 3.1, HYSIS PLANT. De igual manera se cuenta con

páginas en Internet como VIRTUALPLANT que brindan servicios interactivos para el estudio de los procesos industriales mediante el pago una suscripción.

Una de las fortalezas con las que cuentan los programas que ofrece la Fundación Universitaria Tecnológico Comfenalco es que cuenta con la vinculación de profesionales en diversas áreas del conocimiento, vinculados al sector petroquímico y plástico y que hacen un aporte significativo a la formación de los futuros técnicos y tecnólogos. En el caso particular de este proyecto, se consolidó un grupo de trabajo que recoge la experiencia del conocimiento en planta y la didáctica de las operaciones unitarias.

En concordancia con las metas de formación y las necesidades de dotación de herramientas y mecanismos de enseñanza se procedió a plantear las bases para la modelación de la polimerización en el proceso de producción del PVC.

2. OBJETIVOS

- Determinar las tecnologías aplicadas a la operación más representativa del proceso de producción de PVC.
- Desarrollar los modelos de cálculo de la operación unitaria seleccionada.
- Definir las características del paquete tecnológico para la polimerización en el proceso de producción del PVC.

3. METODOLOGÍA

El cumplimiento del primer objetivo comprende una metodología analítico – descriptiva para seleccionar la operación unitaria más representativa del proceso,

para lo cual se contó con el acompañamiento de los ingenieros de proceso de una de las empresas locales dedicadas a la producción de PVC.

El proyecto inicia con la revisión de la operación de plantas en la industria petroquímica – plástica, para seleccionar las operaciones unitarias que se modelaran matemáticamente para luego ser simuladas. Luego de identificar los puntos clave del proceso y los factores determinantes, se seleccionó la polimerización como la operación más representativa del proceso y punto de partida para el estudio de la producción de PVC.

Una vez que se logró el consenso para la selección de la polimerización como operación de estudio, se procedió a la revisión de las tecnologías aplicadas a esta operación y el desarrollo de los modelos de cálculo que se realizaron basados en la información acerca de las características del PVC y el procesamiento del mismo, con lo cual se pudo realizar una descripción detallada de la fundamentación de la operación, llegando hasta el desarrollo del plan de transferencia del paquete tecnológico.

4. RESULTADOS

4.1. Tecnología aplicada a la producción del PVC (procesos de polimerización)

Monómero: Molécula de un peso molecular relativamente bajo, que reacciona consigo mismo, o con otros compuestos también de bajo peso molecular, para formar un sólido polímero.

CVM: cloruro de vinilo monómero (VCM).

Polímero: Compuesto químico formado por la combinación de unidades estructurales repetidas (monómero) o cadenas lineales de la misma molécula

Polimerización: Reacción química en el que las

moléculas de un monómero se combinan para formar un polímero, de mayor peso molecular.

PVC: Polivinylchloride por su nombre en inglés o en español: policloruro de vinilo.

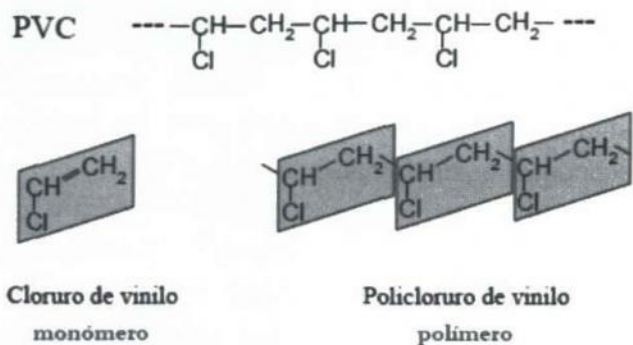


Figura 1. Estructura del monómero y polímero. Fuente: webs.uvigo.es/quimi-mec.

Producción de PVC:

El sector petroquímico es uno de los más avanzados en cuanto a tecnología e instrumentación en sus procesos, ese factor unido a la complejidad química y física de las operaciones que se desarrollan en este sector hacen de este proceso un tema de estudio tanto a nivel científica como industrial.

El proceso de fabricación del PVC incluye una serie de operaciones unitarias que parten del petróleo como materia prima pasando por la formación del monómero de cloruro de vinilo hasta llegar al polímero, que se constituye en materia prima básica para la fabricación de múltiples productos usados cotidianamente como por ejemplo, las tuberías de PVC.

El PVC es un polímero producido a partir de la sal común o cloruro de sodio (NaCl) con el 57% y gas o petróleo con el 43%. La sal (NaCl), previamente disuelta en agua, es sometida a un proceso electrolítico por el cual se obtiene solución de soda

cáustica, hidrógeno y cloro. Del gas natural o del petróleo se obtiene el etileno; luego por la reacción química entre el cloro y el etileno, pasando por etapas intermedias, se llega al cloruro de vinilo (VCM). El cloruro de vinilo, gas a temperatura ambiente (Punto de ebullición $-13,9^{\circ}\text{C}$), se polimeriza en recipientes herméticos (Autoclaves) generando un producto en polvo blanco, inerte, inocuo, conocido como policloruro de vinilo o PVC¹. En la figura 2 se muestra el esquema de fabricación del PVC.

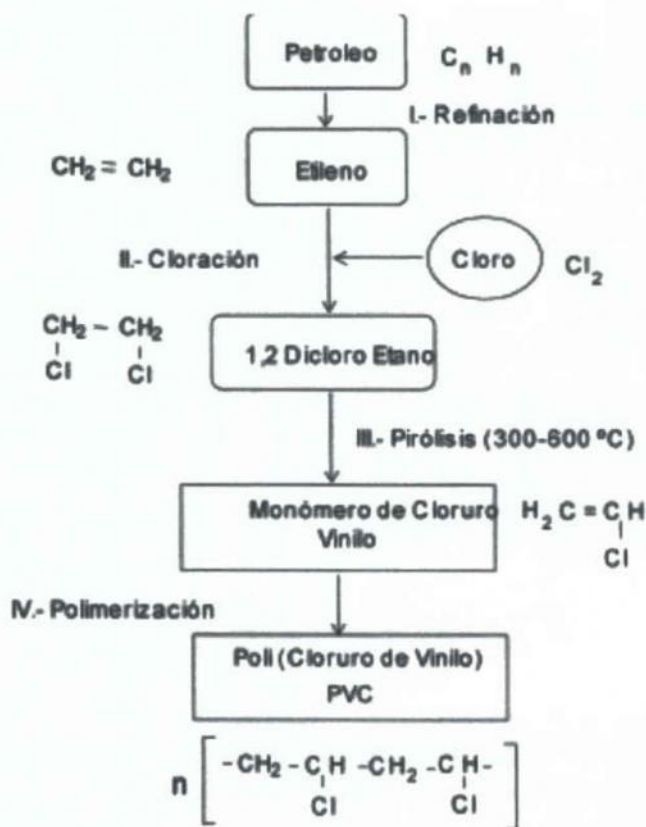


Figura 2. Proceso de fabricación del PVC. Fuente: web: Nacobre, 2008.

El proceso de producción del PVC se realiza en masa, suspensión, solución o emulsión, dependiendo de cuál será el uso previsto para el polímero. Los pesos

moleculares oscilan entre 100.000 y 200.000 g/mol. Con el proceso de suspensión se obtienen homopolímeros y copolímeros y es el más empleado, correspondiéndole cinco octavas partes del mercado total. El proceso se lleva a cabo en reactores de acero inoxidable por el método de cargas la tendencia es hacia reactores de 15,000 Kilogramos².

Con el proceso de emulsión se obtienen las resinas de pasta o dispersión, las que se utilizan para la formulación de plastisoles. Las resinas de pasta pueden ser homopolímeros o copolímeros. La resina resultante no es tan clara ni tiene tan buena estabilidad como la de suspensión, pero tampoco sus aplicaciones requieren estas características.

La producción de resina de masa se caracteriza por ser de "proceso continuo", donde sólo se emplean catalizador y agua, en ausencia de agentes de suspensión y emulsificantes, lo que da por resultado una resina con buena estabilidad. Su mercado va en incremento, contando en la actualidad con un octavo del mercado mundial total. A partir de este método se producen resinas de muy alta calidad para ciertas especialidades.

4.2. Modelos de cálculo para la polimerización

4.2.1 Polimerización del VCM:

Las operaciones unitarias constituyen la base de los procesos industriales y pueden ser modeladas matemáticamente mediante fórmulas para lograr realizar cálculos de diseño y predicción de los valores de las variables que intervienen o determinar en algunos casos la calidad del producto.

Para detallar los modelos de la polimerización, la revisión se concentró en los mecanismos de

1. PVC en el packaging. Asociación Argentina del PVC (2002).

2. www.ventanasmagicas.com

polimerización del monoclóruo de vinilo, cinética y modelamiento del reactor. Lo cual incluye el estado de la técnica de modelamiento cinético de la tasa de consumo del monómero, la presión de desarrollo, peso molecular de corta y larga cadena ramificada, y microestructura de la cadena polimérica.

Los mecanismos de la polimerización del monoclóruo de vinilo (VCM) propuestos se basan principalmente en la polimerización cinética y los estudios de la microestructura del PVC. El mecanismo-iniciación típico de la polimerización de radical libre, la propagación, la transferencia de cadena y los pasos de terminación se aceptan comúnmente. En el modelado cinético, se asume que la iniciación de la reacción ocurre en fases del monómero y del polímero. Lewis y otros estudiaron el sitio de la iniciación en la polimerización del VCM y concluyeron que el sitio principal de la iniciación en los primeros tiempos de la polimerización a granel es la fase continua del monómero. El modelado del paso de iniciación se basa en un mecanismo simplificado de la polimerización de radical libre.

La reacción de la propagación se considera principalmente como cabeza radical a la reacción de la cola del monómero, porque la estructura principal de la secuencia del PVC es de pies a cabeza. Rigo y otros, primero propusieron la reacción comparativa de la propagación para explicar la formación de ramas del chloromethyl en el PVC. Bovey y otros dieron la evidencia de la presencia de esta estructura por las medidas ¹³C-NMR en el PVC reducido. Este mecanismo es responsable de la transferencia de cadena al monómero durante la polimerización radical libre del VCM. Por lo tanto, tres tipos de reacciones de la propagación tienen que ser considerados durante el modelado cinético.

Fue encontrado que en la polimerización del granel y de suspensión del VCM, el número promedio de grupos del extremo del iniciador por la molécula del polímero es 0.19-0.40 es decir: máximo 19-40% de las moléculas del polímero es producido por la reacción de terminación. Además de reacciones de terminación, los macro radicales experimentan otras reacciones, incluyendo la transferencia de cadena al polímero, la transferencia intramolecular del hidrógeno o reacciones penetrantes traseras. Todas estas reacciones dan lugar a ramas cortas o con cadena larga en el PVC. La terminación radical primaria es también importante en la polimerización del VCM, y será más importante en las altas conversiones. Se resumen las reacciones químicas que han sido propuestas en la figura 3.

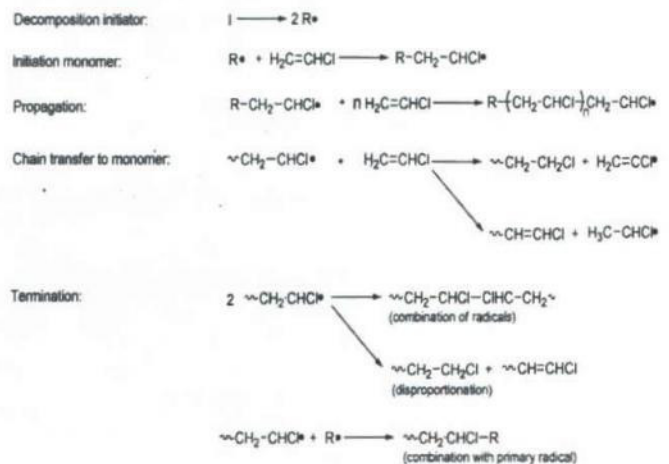


Figura 3: Esquema de polimerización del VCM. Fuente: Pauwels, K. Ph.D. thesis: *New Aspects of the Suspension Polymerization of Vinyl Chloride in Relation to the Low Thermal Stability of Poly(Vinyl Chloride)* 2004.

4.2.2 Reactores para polimerización:

Los procesos de polimerización presentan un conjunto de características cinéticas, fisicoquímicas y de parámetros de calidad, que al considerarlas en conjunto conllevan a la formulación de modelos

matemáticos peculiares de los procesos de polimerización³.

Las mencionadas características pueden resumirse así: reacciones altamente exotérmicas, obtención de un producto cuyo peso molecular no es un valor fijo si no que se ajusta mejor a una distribución cuyo promedio y dispersidad depende de cada sistema, dificultad para realizar operaciones unitarias una vez obtenido el producto y marcado efecto de la composición del alimento y de las condiciones de operación sobre el promedio y distribución de tamaños moleculares.

Las propiedades fisicoquímicas y de transporte varían durante el curso de la polimerización. La viscosidad en un proceso de polimerización en masa puede aumentar en tres o más órdenes de magnitud. Un cambio tan drástico de la viscosidad afecta sensiblemente los coeficientes de transferencia de masa y calor, lo mismo que los requerimientos de potencia en el agitador.

Los pasos de diseño del reactor pueden resumirse así: conocimiento del polímero a producir, conocimiento de las reacciones o mecanismo simplificado de polimerización, planteamiento de un modelo matemático, solución del mismo e interpretación de los resultados. La ecuación general de balance empleada en los modelos matemáticos, independiente del tipo de reactor que se utilice se puede expresar de la siguiente manera:

$$\text{Velocidad entrada} - \text{Velocidad salida} + \text{Velocidad producción} = \text{Velocidad acumulación}$$

ente en el sistema ente en el sistema ente en el sistema ente en el sistema

A continuación se muestran las expresiones de diseño derivadas de los balances molar y de calor para un reactor CSTR.

Reactor Continuo de Tanque Agitado (CSTR). Las condiciones de reacción y por tanto la conversión, permanecen invariables durante el tiempo de reacción y son homogéneas en el reactor. Las ecuaciones principales de diseño del reactor CSTR, derivadas de los balances molar y de calor, pueden expresarse así:

$$V = \frac{F_A X_A}{(-r_A)}$$

$$m_T C_p (T - T_o) = F_A X_A (-\Delta H) - Q_R$$

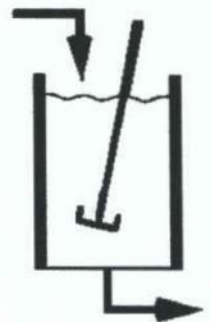


Figura 5. Reactor Continuo de tanque agitado (CSTR). Fuente: Ramírez. 2005.

Las ecuaciones de balance, las ecuaciones de conservación y cambio son expresiones de las leyes de conservación de la materia y de la energía y por consiguiente, ecuaciones universales, que pueden considerarse como las ecuaciones fundamentales del modelamiento y la simulación porque en realidad describen el mecanismo general de los procesos tal como los entendemos hoy en día. La ecuación general de conservación de la energía puede simplificarse en la mayoría de los procesos de interés ingenieril, como en el caso de la producción de polímeros, para circunscribirse a los intercambios de energía mecánica, constituyendo las ecuaciones de cambio llamadas de movimiento, de Bernoulli u otras formas.

4.3. Características del paquete tecnológico para la operación de polimerización

El paquete tecnológico presenta los siguientes componentes:

3. Ramírez. Diseño de reactores de polimerización. 2005

- Documento de conceptualización de la polimerización en el proceso de producción de PVC.
- Herramienta interactiva para simular las condiciones de operación de un reactor de polimerización.
- Manual de prácticas para los usuarios del simulador.
- Plan de transferencia del paquete tecnológico.

La herramienta interactiva para simular las condiciones de operación de un reactor de polimerización, permite las siguientes acciones:

- Identificación de las partes del reactor.
- Identificación de las entradas de las materias primas e insumos que intervienen en la operación.
- Identificación y seguimiento a las etapas del proceso: adición de los iniciadores, emulsificadores y el momento preciso donde el agitador del reactor arranca el proceso de mezclado.
- Interpretación de símbolos, esquemas y planos de operaciones unitarias.
- Manipulación de las variables y condiciones de operación.
- Monitoreo de los componentes de instrumentación y control del proceso.
- Diagnóstico de problemas de operación y control de la operación.

- Monitorear las cantidades de la materia prima, productos terminados y en proceso.

De manera esquemática se trabaja en un modelo de reactor como el que se muestra en la figura 7.

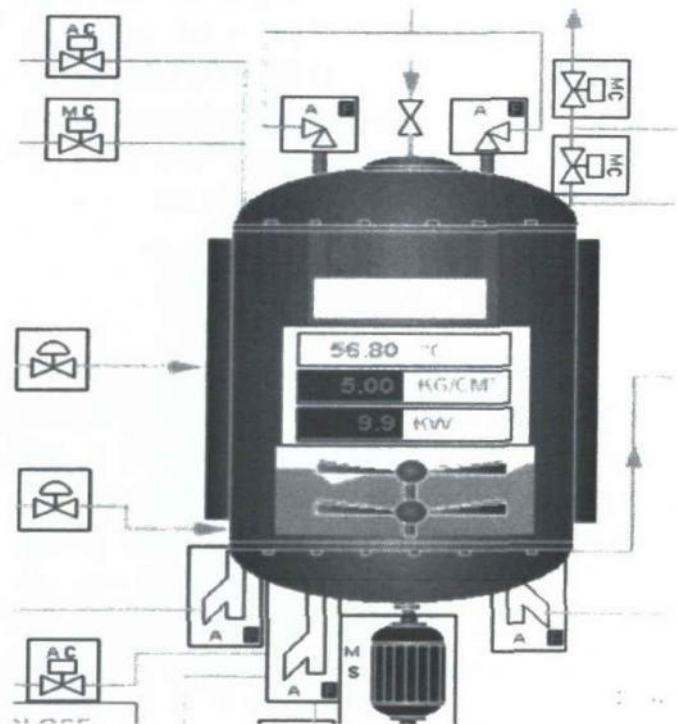


Figura 7. Reactor de Polimerización. Fuente: Autores.

El manual de prácticas está articulado a los siguientes módulos del plan de estudios de los programas de la Alianza petroquímica – plástica:

5. CONCLUSIONES

La producción de PVC tiene un alto impacto en el sector petroquímico; en la ciudad de Cartagena se encuentran establecidas empresas dedicadas a la producción y procesamiento de este material, las cuales requieren personal a nivel técnico y tecnológico los cuales están siendo formados en la Fundación Universitaria Comfenalco. En su proceso de formación

cuentan con herramientas que les permitirán tener un desempeño óptimo en sus labores a nivel industrial.

Teniendo en cuenta que la polimerización se constituye como una de las principales operaciones en el proceso de producción del PVC, ha sido seleccionada como objeto de estudio para el modelamiento y diseño de herramientas interactivas para la formación de futuros técnicos y tecnólogos.

Referencias bibliográficas

Abello, Llanos, R. (2002). Innovación tecnológica. Ediciones Uninorte. Colombia.

Austin, George. (1995) Manual de procesos químicos en la industria. Editorial mc Graw Hill. México.

Edquist, Charles. (Ed) (1997). Systems of innovation: Technologies, institutions and organizations. London. Printer Publishers.

McCabe, Warren, L. (1998). Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. Editorial Mc Graw Hill, Madrid. España.

J. Ugeistad, P.C. Mørk and F.K. Hansen. Kinetics and mechanism of vinyl chloride polymerization. Laboratory of Industrial Chemistry, University of Trondheim, Norway. Pure & Appl. Chem., Vol.53, pp.323—363. Pergamon Press Ltd. [98]. Printed in Great Britain.

Pauwels, K.F.D.. New Aspects of the Suspension Polymerization of Vinyl Chloride in Relation to the Low Thermal Stability of Poly(Vinyl Chloride). Ph.D. thesis. University of Groningen, The Netherlands. September 2004.

Ramírez y Katime. Reactores de polimerización (Diseño de reactores de polimerización. Revista Iberoamericana de Polímeros. Volumen 6(4), Diciembre de 2005.

Sítios web:

www.virtualplant.org. Consultado en agosto 2008

www.colombiapack.com/petco. Consultado agosto 2008.

www.nacobre.com.mx. Consultado agosto 2008.

www.eav.upb.edu.co/banco/files/desarrollosoftoperacionesunitarias. Consultado junio 2008.

<http://www.plastico.com/tp/formas/36937/pvcpackaging.doc>