

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

PRODUCCION DE ACEITES DE SILICON
POR MEDIO DE POLIMERIZACION
ALCALINA

74

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N

CHAVEZ MALDONADO HUMBERTO ALFREDO
GORRISSEN SCHMITT UDO HEINER MARIA
MANJARREZ GONZALEZ HECTOR RAUL

1974



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS Tesis
AÑO 1974
FECHA _____
PÁG Met: 70



QUÍMICA

Jurado Asignado Originalmente
Según el Tema :

PRESIDENTE : Julio Terán Zavaleta
VOCAL : Guillermo Carsolio Pacheco
SECRETARIO : Leopoldo Rodríguez Sánchez
1er. SUPLENTE : Mario Ramírez y Otero
2do. SUPLENTE : Fernando Iturbe Hermann

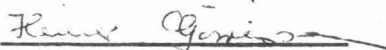
Sitio donde se desarrolló el tema: FACULTAD DE QUIMICA, U.N.A.M.

Nombres completos y Firmas de los sustentantes:


HUMBERTO ALFREDO CHAVEZ MALDONADO



UDO HEINER MARIA GORRISSEN SCHMITT

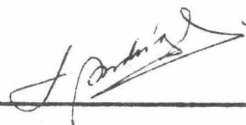


HECTOR RAUL MANJARREZ GONZALEZ



Nombre completa y firma del asesor del tema :

LEOPOLDO RODRIGUEZ SANCHEZ



A nuestros padres, y a todas
aquellas personas que contri-
buyeron de alguna manera en
nuestra formación.

Agradecemos especialmente
la ayuda del Ing. Leopoldo
Rodríguez S. quien asesoró
la presente tesis.

C O N T E N I D O

	PAG.
CONTENIDO	3
INTRODUCCION	4
GENERALIDADES SOBRE EL PROCESO	7
CINETICA Y EQUILIBRIO	11
A) Hidrólisis	12
B) Destilación	22
C) Polimerización	29
DISEÑO DEL PROCESO	45
A) Secuencia del proceso	46
B) Selección de las alternativas más convenientes	49
C) Bases para el diseño en detalle del proceso	58
D) Diseño en detalle del proceso	60
E) Factores de seguridad y contaminación	85
EVALUACION ECONOMICA DEL PROCESO	88
A) Estimación de la inversión fija	90
B) Estimación de costos de producción o manufactura	94
C) Estimación de la inversión total	102
D) Gráfica del punto de equilibrio	103
E) Determinación de la rentabilidad del proceso	104
CONCLUSIONES	106
BIBLIOGRAFIA	108

INTRODUCCION.

El consumo de los llamados "Silicones" ha ido aumentando fuertemente durante el último tiempo en todo el mundo, y en México en especial. Se tiene cada vez una necesidad mayor de productos a base de Silicón como lo son Antiadherentes, Selladores, Antiespumantes, Impregnantes, pastas, etc. y asimismo de los Silicones puros en forma de Aceites, Resinas y Cauchos.

En los laboratorios de todo el mundo se encuentran cada vez nuevas aplicaciones para dichos compuestos, y todavía no se puede prever un límite en lo que respecta a los posibles campos de acción de éstos.

La gran mayoría - aproximadamente el 80% - de los productos comerciales a base de Silicones llevan como ingrediente principal los Aceites de Silicón, en especial Polidimetilsiloxanos. Existe pues una gran necesidad de producir dichos aceites, y en la presente Tesis se tratará de estudiar precisamente la obtención de los Polidimetilsiloxanos por medio de la polimerización con catalizadores alcalinos.

El tema tratado por nosotros ha sido muy poco ó no expuesto a nivel universitario. Existen muchísimas patentes y procesos en poder de las distintas compañías que fabrican Silicones; pocas empresas han podido dominar la tecnología un tanto particular de éstos compuestos y por ello tienen el poder sobre el mercado. Debido a estas razones la información es poco accesible o no existente.

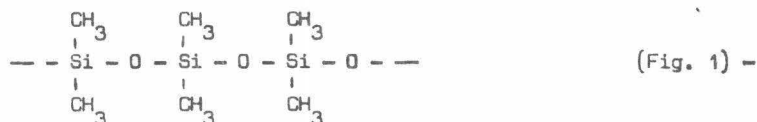
Se escogió como tema del presente trabajo la polimerización - alcalina por ser la más estudiada y la que más frecuentemente se encuentra en la literatura; además porque no involucra como catalizadores sustancias poco estudiadas (por ejemplo intercambiadores de iones, complejos etc.).

En base a la asesoría recibida y la recopilación de datos y - artículos se consideró conveniente dividir el presente trabajo en tres capítulos básicos, necesarios para la edificación de una planta cualquiera. Sin embargo, no se pretendió agotar el tema presente; solamente se quiso - efectuar un estudio serio sobre un proceso específico, con una subdivisión de temas que nos pareció la más adecuada.

GENERALIDADES SOBRE EL PROCESO.

Por muchos años la química de los polímeros ha tratado exclusivamente con compuestos orgánicos. Los adelantos alcanzados en este campo fueron motivo para buscar compuestos poliméricos también en el campo inorgánico. En este sentido se trabaja hoy en día en muchos laboratorios del mundo. Sin embargo, como único grupo de productos que pudo alcanzar una importancia mayor, se han obtenido hasta ahora sólo los Silicones.

Los Silicones tienen como parte medular de la molécula de polímero el enlace Si - O - Si, llamado "Enlace Siloxano". Sin embargo, para construir polímeros en base a esta ligadura, hay que ayudarse de grupos de la química orgánica. En general, estos grupos son radicales-Metilo los cuales están unidos con los átomos de Silicio formando compuestos tales como los Polidimetilsiloxanos (Fig. 1)



La historia de los Silicones presenta un cuadro bastante interesante. A fines de los años treinta de este siglo investigadores norteamericanos habían obtenido por primera vez poliorganosiloxanos. Estos compuestos, que alcanzaron gran éxito en la industria eléctrica por su gran resistencia a la temperatura, fueron los primeros Silicones utilizados industrialmente. En base a estos inicios, la química de los Silicones se ha ampliado más y más, encontrándose cada vez nuevas propiedades y posibilidades de aplicación para dichos compuestos.

En el transcurso de los años se han ido sintetizando una gran variedad de poliorganosiloxanos, con el fin de estudiar sus propiedades y sus posibles campos de aplicación.

Sin embargo, hace más de treinta años, los Metilsilicones han conservado su posición como el grupo de compuestos más importantes. Esto se debe a que dichos compuestos poseen de la manera más pronunciada las propiedades típicas de los Silicones como son : alta resistencia al frío y al calor, una muy pequeña variación de las propiedades físicas con la temperatura, buenas propiedades dieléctricas, gran actividad superficial e indiferencia fisiológica, entre otros. En particular, los Metilsilicones lineales, o sea los Polidimetilsiloxanos, son los que tienen el espectro más amplio de aplicación; los polímeros ramificados (las llamadas "Resinas de Metilsilicón") no llegan a alcanzar la importancia de dichos compuestos.

Los Polidimetilsiloxanos lineales se pueden fabricar en una gama muy amplia de pesos moleculares, siendo todos estos productos, también los de pesos moleculares extremadamente elevado - líquidos en su estado normal.

En general se denominan "Aceites de Silicón" las cadenas con pesos moleculares hasta de 180000 y viscosidades máximas de aproximadamente 500000 cP. Los compuestos de mayor peso molecular, llegando hasta aproximadamente 600000 g/mol., son los llamados "Cauchos de Silicón". Las viscosidades de estos compuestos son tan altas que ya no se pueden determinar por métodos viscosimétricos.

El campo de aplicación de los Aceites de Metilsilicón es muy amplio, ya que éstos se pueden utilizar en forma pura ó modificada (en general en forma de emulsiones acuosas). Los aceites puros se usan generalmente como líquidos hidráulicos, desmoldantes, aditivos para á

CINETICA Y EQUILIBRIO

lacas, auxiliares en la fabricación de cosméticos y farmaceuticos, -
dieléctricos líquidos, entre otros. Sin embargo, el campo de aplicación
más extendido es el de las emulsiones acuosas de dichos aceites. Estas
emulsiones han tenido gran éxito como desmoldantes, antiadherentes, an-
tiespumantes, agentes hidrofugantes, etc. etc.

No hay que olvidar tampoco las grasas a base de Aceites -
de Metilsilicón que tanta aplicación han encontrado, por sus excelentes
propiedades térmicas y dieléctricas, como lubricantes en lugares que -
trabajan a temperaturas elevadas, recubrimientos hidrofugantes para -
aisladores de alta tensión etc.

Los aceites de Silicón se convierten así, aún si todavía-
no se usan en grandes cantidades , en productos de mucha importancia -
para el desarrollo de las industrias, y la química y obtención de di-
chos aceites en campos que valen la pena ser estudiados.

Este proceso tiene como finalidad la obtención de Aceites de Silicón por Polimerización Alcalina y consiste en los siguientes - pasos :

- A.- Hidrólisis del Dimetildiclorosilano, con la consecuente condensación de moléculas.
- B.- Destilación.
- C.- Polimerización, catalizada por KOH.

HIDROLISIS

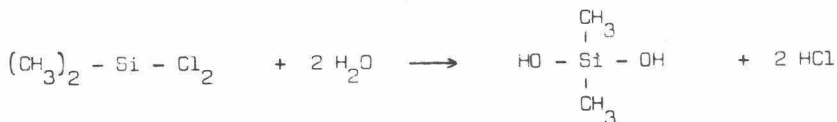
A.-

Partimos de los compuestos llamados Clorosilanos, en especial del Dimetildiclorosilano, el cual es un líquido incoloro, transparente, con un punto de fusión = - 76.1°C, un punto de ebullición = 70.2°C y una densidad = 1.067 g/cm³ a 27°C, fácilmente hidrolizable por lo que reacciona hasta con la humedad del aire desprendiendo HCl. Por estas razones - hay que guardarlo en recipientes cerrados. El (2) Dimetildiclorosilano en sí no es corrosivo por lo que se puede guardar en tambores ó recipientes de lámina.



- a) Este compuesto al hidrolizarse (1) en medio acuoso forma un producto cuyos átomos de cloro de la molécula han sido substituidos por grupos Hidroxilo, llamado Dimetilsilandiolo, formándose además HCl, y siendo la reacción la siguiente :

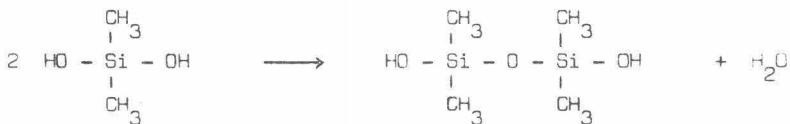
- 1.- W. Patnode y D.F. Wilcock; Journal of the American Chemical Society; 68, 358 (1946).
- 2.- W. Noll; Chemistry and Technology of Silicon, Pg. 192 - 193.



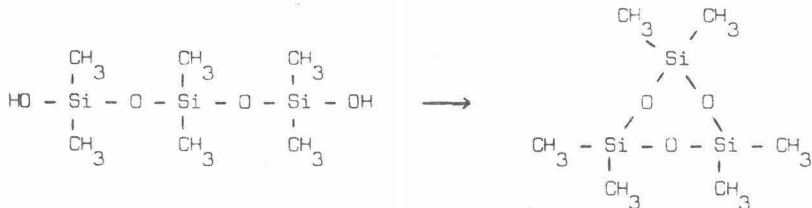
La reacción hidrolítica en sí no es exotérmica; sin embargo se presenta un desprendimiento de calor ⁽²⁾ debido al calor de disolución del ácido Clorhídrico formado en el paso hidrolítico, en el agua:



A continuación del paso hidrolítico en sí, pero todavía en el reactor de hidrólisis, se lleva a cabo la condensación, catalizada por el mismo ácido Clorhídrico formado en la hidrólisis, de las moléculas de Dimetilsilandiolo, con liberación de agua y formación de compuestos cíclicos y lineales. La reacción, para el caso de la formación de compuestos lineales, será la siguiente:



La nueva molécula puede, a su vez, reaccionar con más moléculas de Dimetilsilandiolo, aumentándose la cadena. Pueden también reaccionar dos extremos de una misma molécula, formándose entonces compuestos cíclicos como:



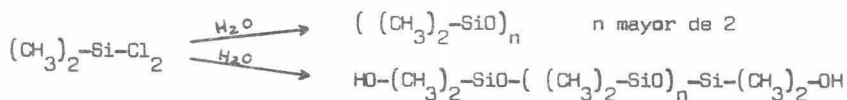
Como ya se mencionó anteriormente, todas estas reacciones de condensación son catalizadas por ácidos ⁽²⁾, así que se efectúan directamente, todavía durante la hidrólisis. Al final de este paso encontraremos, pues, una mezcla de ácido Clorhídrico acuoso y una mezcla de Siloxanos cíclicos y lineales.

El ácido Clorhídrico se separa de los Siloxanos, y posteriormente se neutraliza el ácido residual en dichos Siloxanos, con algún álcali.

Un análisis ⁽¹⁾ de esta mezcla de Siloxanos, de consistencia aceitosa, nos revela que contiene, además de los Siloxanos lineales, compuestos cíclicos que son los que nos interesan. Estos Cíclicos tienen la fórmula general $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}^x$ en donde x es un número entero mayor de 2. El diol $(\text{CH}_3)_2 \text{Si}(\text{OH})_2$ no ha podido ser encontrado; sin embargo hay indicaciones de que los dioles poliméricos del tipo $\text{HO}-(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_x-\text{Si}-(\text{CH}_3)_2 \text{OH}$ (en donde x es grande), tienden a condensar por deshidratación con el paso del tiempo, formando grandes polímeros y agua.

El monómero $(\text{CH}_3)_2 \text{Si} = \text{O}$ no ha sido encontrado, así como tampoco el dímero $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_2$; pero empezando con el trímero $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_3$ se han aislado una serie de polímeros cíclicos incrementados por unidades $-(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}-$.

Las proporciones relativas de los compuestos formados por la hidrólisis del Dimetildiclorosilano ⁽²⁾ dependen de las condiciones de la hidrólisis, en donde nos puede dar con agua una mezcla de polímeros conteniendo entre el 20% y 50% de Polidimetilciclosiloxanos y entre 80% y 50% de Polidimetilsiloxan- α, ω dioles. El porcentaje exacto depende del método de trabajo, y de que si se usan solventes o no como medio de hidrólisis ⁽⁴⁾.



4.- German Pat., (West Germany), 831292, (31. 12. 1950).

La hidrólisis con ácido Clorhídrico 6 N en vez de agua, puede incrementar la proporción de Ciclosiloxanos oligoméricos hasta un 70%, aproximadamente.

Por otro lado, la hidrólisis del Dimetildiclorosilano con ácido Sulfúrico forma Siloxanos de alto peso molecular con sólo pequeñas cantidades de Ciclosiloxanos, ya que en este caso el ácido Sulfúrico promueve la polimerización (5).

Las proporciones relativas de los compuestos formados en la hidrólisis del Dimetildiclorosilano dependen de las condiciones de dicha operación. Existe una fuerte tendencia hacia la formación del tetrámero - - - - $((CH_3)_2 SiO)_4$, (Octametilciclotetrasiloxano) el cual es generalmente producido en grandes cantidades. Como los pesos moleculares de los polímeros se incrementan, la proporción de cualquier compuesto decrece rápidamente, haciendo de éste modo laboriosa la operación de aislar tales compuestos. Los puntos de ebullición también se incrementan rápidamente y la destilación fraccionada de la mezcla como un medio de separación viene a ser muy difícil. La proporción de compuestos relativamente volátiles pueden ser cambiadas entre límites determinados por una hidrólisis en presencia de solventes (1). En general se puede decir que la hidrólisis en medio ácido fuerte incrementa la proporción de material de bajo peso molecular como también lo hace el uso de solventes miscibles en agua, mientras que la hidrólisis en medio alcalino tiene el efecto opuesto aunque existen algunas excepciones.

Como ya lo hemos mencionado las reacciones de condensación pueden tomar lugar uniformemente durante la hidrólisis debido a la tendencia de los Silandíoles a ser sometidos a una condensación inter-o intramolecular. Productos condensados con enlaces siloxano y silanol o simplemente siloxanos libres de los grupos silanol, tales como los Ciclosiloxanos, son entonces formados.

5.- Rhône Poulenc, French Pat., 950582, (23. 7 . 1947).

Las mismas reglas se aplican a la condensación espontánea ⁽⁶⁾ de silanoles tomando lugar uniformemente durante la hidrólisis y los mismos procesos de condensación que requieren calor o catalizador, en este caso ácidos, en donde tenemos que la tendencia a la condensación se incrementa con el número de grupos hidroxil enlazados al átomo de silicio y decrece con el número, tamaño y volumen de los grupos orgánicos.

La tendencia a la condensación ha sido encontrada que depende también de la electronegatividad de los substituyentes, del valor del pH del sistema y del tipo de catalizador utilizado.

En general podemos decir que las condiciones de la hidrólisis y la condensación cambian con el cambio en la concentración del ácido clorhídrico acuoso, durante la hidrólisis batch de los halosilanos.

Si un gran exceso de agua (al menos 5 veces la cantidad del clorosilano) es utilizado, es posible, en presencia de solventes apropiados, obtener poliorganosiloxanos ricos en grupos silanol.

La mejor técnica diseñada para influir en el resultado de la hidrólisis es el uso de solventes orgánicos. Estos tienen un efecto diferente de acuerdo a si ellos son completa o parcialmente miscibles o totalmente inmiscibles con agua, y si ellos pueden o no reaccionar con los halosilanos.

Mientras la hidrólisis del Dimetildiclorosilano en agua nos da la mezcla de ciclosiloxanos y siloxanodíoles lineales, la adición de Dimetildiclorosilano a una mezcla de agua y solventes miscibles en agua, -

6.- W. Noll, Chemistry and Technology of Silicon; pag. 211 - 212

inertes, tales como el tetrahidrofurano y el dioxano nos da una alta cantidad de policiclosiloxanos de bajo peso molecular (2).

Los solventes orgánicos ya sean inmiscibles o sólo ligeramente miscibles con agua e inertes hacia los halosilanos son frecuentemente utilizados. Estos son en particular el Tolueno, Xileno, Eter y Tricloroetileno. Ellos son excelentes solventes para ambos, Organohalosilanos y Poliorganosiloxanos. Es por ésto posible que, al formarse, el Organohalosilano reaccione con el agua teniendo una gran dilución y consecuentemente una mejor distribución y por otro lado, los productos de la hidrólisis serán absorbidos por el solvente y así protegidos de la acción del ácido acuoso.

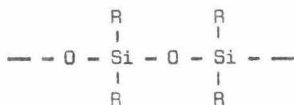
Debido a la dilución de la fase del siloxano, la tendencia a una condensación intramolecular predomina sobre la condensación intermolecular y las unidades difuncionales del siloxano forman entonces compuestos de anillo preferentemente.

Existe un procedimiento contrario a la condensación que es una cierta depolimerización la cual es catalizada por NaOH dando un 90% de cíclicos los cuales pueden ser separados por destilación fraccionada.

La posible existencia de algunas estructuras tales como



han sido considerados por Kipping (7). Teniendo resultados negativos en sus pruebas, él confirmó que los resultados normales de la hidrólisis y condensación subsecuente son la formación de polímeros tales como:



7.- M.S. Hunter, y J.F. Hyde, E.L. Warrick y H.J. Fletcher, Journal American Chemical Society, 68,667 (1946)

El aislamiento por Kipping del $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ y otras estructuras parecidas al hidroxil intermediarias indicaron una manera en la cual los polímeros cíclicos pueden ser formados. La condensación que se lleva a cabo ocurre más fácilmente en las series del dimetil bajo condiciones comparables que indican un efecto el cual es dependiente de la naturaleza de los grupos substituyentes.

La ausencia de un tipo de estructura como la silanona $(CH_3)_2Si=O$,⁽⁷⁾ a partir de la hidrólisis, ilustra una de las diferencias fundamentales entre la química del carbón y compuestos análogos de organo - silicón, es decir, la ausencia de una configuración con un Silicio con doble enlace de oxígeno. El nombre silicón es por lo tanto inapropiado desde un punto de vista estructural para productos obtenidos por la hidrólisis de compuestos R_2SiX_2 . Este término es sin embargo comunmente utilizado para todos los polímeros de oxígeno - organosilicio, los cuales están siendo manufacturados.

Cuando los grupos R (metil) son de tal naturaleza que los silandioles sean fácilmente condensados, la ciclización es el único método de parar el crecimiento de la cadena en la formación de polímeros cortos como sucede en el caso del Octametilciclotetrasiloxano.

Hidrólisis completa en diferentes medios :

En atención a observar el efecto del medio de la hidrólisis sobre la naturaleza de los productos de ésta misma hidrólisis, 200 c.c. de Dimetildiclorosilano con o sin un solvente como se encontrará en la tabla a continuación mencionada, fueron introducidos bajo la superficie de un medio de hidrólisis vigorosamente agitado, el cual se encuentra bastante enfriado a una temperatura entre los 10°C y los 20°C⁽¹⁾.

El producto de reacción inmiscible fué separado del medio de hidrólisis y destilado en un frasco Claisen; gradualmente se fué bajando la presión a 1 mm. e incrementándose la destilación en el recipiente con una elevación en la temperatura de hasta 200°C. Después de que la destilación ha cesado, bajo éstas condiciones finales, el volúmen del destilado, exceptuando el del solvente fué medido y calculado como % del polímero total el cual es el siguiente :

(1)

Solvente	Medio de la Hidrólisis	% Destilado
Ninguno	600 c.c. de H ₂ O	57
Ninguno	600 c.c. 6N HCl	71
Ninguno	600 c.c. 6N NH ₄ OH	37
400 c.c. Eter	400 c.c. H ₂ O	98
200 c.c. Eter	400 c.c. H ₂ O	97
100 c.c. Eter	500 c.c. H ₂ O	77
200 c.c. n Heptano	400 c.c. H ₂ O	52
400 c.c. Eter	200 c.c. 28% NH ₄ OH	20

Como vemos los mejores rendimientos corresponden al éter como solvente y al agua como medio de la hidrólisis en las mismas cantidades; sin embargo no podemos olvidar que el solvente, en este caso el éter, nos resultaría caro y peligroso al utilizarlo en la hidrólisis ya que tiene el punto de ebullición muy bajo y se convertiría en explosivo. Por esta razón recurrimos al ácido clorhídrico como medio de hidrólisis el cual se obtiene de la hidrólisis misma en donde : El paso hidrolítico desprende ácido Clorhídrico que se ajusta al 6N. y se va a recircular para servir como medio de hidrólisis el cual, como observamos en la tabla, nos proporcionará un 71% destilado del polímero total que es muy buen rendimiento en comparación con los otros rendimientos volátiles.

Los productos que resulten de la hidrólisis, deben ser enfriados con los siguientes fines :

- 1.- Evitar el exceso de temperatura en la reacción.
- 2.- Al evitar el exceso de temperatura, el rendimiento del producto aumenta, ya que dicho rendimiento es menor a mayor temperatura.

Esta hidrólisis se lleva a cabo agregando el Dimetildiclorosilano sobre agua, en un reactor resistente al ácido clorhídrico que tenga un excelente enfriamiento, o se hidroliza simplemente agregando el Silano sobre hielo, lo que evita la necesidad del enfriamiento del reactor.

En lo que respecta al tiempo de reacción, se despreciaron las condiciones cinéticas considerando que, por tratarse de una hidrólisis con formación del HCl, y por ser el Dimetildiclorosilano sumamente reactivo respecto al agua, lo que controlaría dichos tiempos sería la rapidez de adición de un reactivo a otro. Tomando en cuenta lo anterior, el método de hidrólisis tomará en cuenta :

- a) Una parte en volumen de Clorosilano ($\rho = 1.067$), y
- b) Tres partes en volumen de HCl 6 N ($\rho = 1.1$).

Efectuando un Balance de Materia, tendremos: (Base: 100 kgs. de Dimetildiclorosilano)

A la entrada:

$$V_{\text{Dimetildiclorosilano}} = 93.7 \text{ lts a } 20^\circ \text{C.}$$

Esta cantidad se agregará a 231.1 lts de HCl 6 N.

Considerando para el HCl 6 N una densidad promedio de 1.1, tendremos:

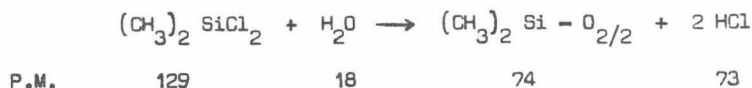
$$m_{\text{HCl 6 N}} = 309.2 \text{ kgs.}$$

Para obtener estos 309.2 kgs. de HCl 6 N (21.6 %), se tienen que mezclar

191.9 kgs. de HCl al 35.3 % , y

117.4 kgs. de Agua.

Para calcular el HCl desprendido por la hidrólisis de Clorosilano, tenemos:



En base a la reacción anterior, se calcula la masa de ácido Clorhídrico desprendido como 56.6 kgs.

A la salida:

Por la reacción anterior, se tiene que la masa de Siloxano que se forma en el proceso, es: $m_{\text{siloxano}} = 57.4$ kgs. Además se forman 351.85 kgs de HCl al 35.3%.

Este ácido Clorhídrico que se recoge puede ser recirculado a la entrada del proceso.

Para el Balance de Energía en el paso hidrolítico tenemos (Base: 100 kgs- de Dimetildiclorosilano) :

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{r \ 25^\circ \text{C}} &= m_{\text{HCl } 35.3\% \text{ salida}} \times \Delta H_{\text{HCl } 35.3\% \text{ salida}} - m_{\text{HCl}(g)} \times \\
 &\quad \Delta H_{\text{HCl}(g)} - m_{\text{HCl } 35.3\% \text{ entrada}} \times \Delta H_{\text{HCl } 35.3\% \text{ entrada}} \\
 &\quad - m_{\text{H}_2\text{O}} \times \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}
 \end{aligned}$$

Sustituyendo datos para las entalpías de formación (3), se obtiene finalmente que $\Delta H_{r \ 25^\circ \text{C}} = - 22253$ kcal.

El calor de reacción a cualquier temperatura será, usando la ecuación de Kirchhoff:

$$\Delta H_{rT} = - 22253 + \int_{25}^T \Delta C_p \, dT \quad (\text{kcal})$$

El residuo de la destilación se puede utilizar en la polimerización de aceites de silicón con una cierta viscosidad. El destilado del polímero-total es una mezcla de sustancias de composición $(\text{CH}_3)_2\text{SiO})_x$ los cuales tienen la siguiente proporción ⁽¹⁾ :

Compuesto	Porción Volátil (% en Volúmen)
$(\text{CH}_3)_2\text{SiO})_3$	1
$(\text{CH}_3)_2\text{SiO})_4$	82
$(\text{CH}_3)_2\text{SiO})_5$	12
$(\text{CH}_3)_2\text{SiO})_6$	3
Arriba del hexámero	2

En este paso quedaron como residuos otros compuestos con cadenas - largas que no nos interesan.

DESTILACION

B.-

Para obtener el Octametilciclotetrasiloxano, que va a ser el punto- de partida en la polimerización posterior, en una pureza más o menos alta, - se procede ahora a la destilación de la mezcla de Siloxanos obtenidos en la- hidrólisis para separar los Siloxanos cíclicos de los lineales.

1.- Composición del destilado ⁽¹⁾;

En el destilado se recogerán los Siloxanos de bajo peso molecular, teniéndose- se entonces una composición media, a diferentes temperaturas y con una pre- sión de 20 mm. de Hg. que es la presión escogida para el diseño posterior del proceso, como la siguiente :

Datos de composición de porción volátil a diferentes temperaturas
(a p=20 mm. Hg).

	<u>25°C</u>	<u>50°C</u>	<u>100°C</u>	<u>145°C</u>
D ₃	1 %	0 %	0 %	0 %
D ₄	82 %	83 %	0 %	0 %
D ₅	12 %	12 %	70 %	0 %
D ₆	3 %	3 %	18 %	0 %
D ₇	1 %	1 %	6 %	50 %
D ₈	1 %	1 %	6 %	50 %

Fracción mol en la fracción volátil (a 20 mm. Hg)

D ₃	0.0139	0	0	0
D ₄	0.8544	0.8665	0	0
D ₅	0.0999	0.1013	0.7588	0
D ₆	0.0207	0.0210	0.1569	0
D ₇	0.0059	0.0059	0.0445	0.5278
D ₈	0.0052	0.0053	0.0398	0.4722

Como vemos en la tabla, partimos de la base de una composición a - 25°C y 20 mm. de Hg de presión y conforme se destila cambia la composición, teniendo diferentes porcentajes en cada temperatura según el producto que vaya quedando como residuo y que será tomado nuevamente como base para los porcentajes de la composición en la porción volátil. Así por ejemplo, si - en la prueba a 50°C destiló el D₃ entonces todo lo restante se considerará como 100% para la prueba a 100°C y así sucesivamente.

Para obtener las fracciones mol en la porción volátil, seguimos la siguiente secuencia :

Primera mente obtenemos el número de moles de cada compuesto en 100 gramos de mezcla:

$$n_i = \frac{\% \text{ del compuesto } i}{M_i}$$

Entonces, la fracción mol del compuesto i es:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

como por ejemplo:

$$n_{D3} = \frac{0.01}{M_{D3}}$$

y la fracción mol de D_3 será:

$$x_{D3} = \frac{n_{D3}}{n_{\text{mezcla}}}$$

Aprovechando este capítulo, haremos mención de la viscosidad del monómero no destilado para fines del diseño del proceso en donde tomaremos en cuenta una presión absoluta de 20 mm Hg. Se tendrá entonces para la viscosidad del destilado:

$$\mu_{\text{mezcla}} = x_1 \mu_1^{1/3} + x_2 \mu_2^{1/3} + x_3 \mu_3^{1/3} + \dots$$

A continuación se darán unas tablas mostrando las viscosidades, a diferentes temperaturas, de los componentes volátiles del hidrolizado, y a partir de estos datos se obtendrán viscosidades de la mezcla volátil en cP.

A 25°C

	X_i	μ_i	$\mu_i^{1/3}$	$X_i \mu_i^{1/3}$
D ₃	0.0139	1	1	0.0139
D ₄	0.8544	2.3	1.32	1.1278
D ₅	0.0999	3.87	1.57	0.1568
D ₆	0.207	6.62	1.88	0.0389
D ₇	0.0059	9.47	2.12	0.0125
D ₈	0.0052	13.23	2.37	0.0123

$$\mu_{\text{mezcla}}^{1/3} = 1.3622$$

$$\mu_{25^\circ\text{C}} = 2.5 \text{ c.p.}$$

A 50°C

	X_i	μ_i	$\mu_i^{1/3}$	$X_i \mu_i^{1/3}$
D ₄	0.8665	1.5	1.145	0.9921
D ₅	0.1013	2.4	1.34	0.1357
D ₆	0.0210	4.0	1.59	0.0334
D ₇	0.0059	5.4	1.75	0.0103
D ₈	0.0053	7.5	1.96	0.0104

$$\mu_{\text{mezcla}}^{1/3} = 1.1819$$

$$\mu_{50^\circ\text{C}} = 1.7 \text{ c.p.}$$

A 100°C

	x_i	μ_i	$\mu_i^{1/3}$	$x_i \mu_i^{1/3}$
D ₅	0.7588	1.3	1.09	0.8271
D ₆	0.1569	1.7	1.19	0.1867
D ₇	0.0445	2.2	1.30	0.0579
D ₈	0.0398	3.0	1.44	0.0573
				$\mu_{mezcla}^{1/3} = 1.129$

$$P_{100^\circ\text{C}} = 1.4 \text{ c.p.}$$

A 145°C

	x_i	μ_i	$\mu_i^{1/3}$	$x_i \mu_i^{1/3}$
D ₇	0.5278	1.3	1.09	0.5753
D ₈	0.4722	1.6	1.17	0.5525
				$\mu_{mezcla}^{1/3} = 1.1278$

$$P_{145^\circ\text{C}} = 1.4 \text{ c.p.}$$

2.- Propiedades termodinámicas del Octametilciclotetrasiloxano (8).
 tenemos que las presiones de vapor medidas del Octametilciclotetra-
 siloxano líquido $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_4$, obedecen a la siguiente ecuación en función
 de la temperatura :

$$\log_{10} P_{\text{mm.}} = 45.7216 - (4530.2/T) - 12.3508 \log_{10} T$$

en donde la entalpía de vaporización, ΔH_V , como una función de la tempera-
 tura absoluta puede ser representada como :

$$\Delta H_V = 20.7 - 0.0245 T \text{ Kcal/mol}$$

y las actividades del $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_4$ en un aceite de silicón de peso mo-
 lecular grande han sido determinadas por mediciones de las presiones de va-
 por .

Las constantes de la ecuación de estado de Berthelot para el - - -
 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_4$ han sido evaluadas de valores aproximados de las constan-
 tes críticas en donde tenemos que:

$PV = RT + 2.42 \times 10^2 \left(1 - \frac{2.07 \times 10^6}{T^2} \right) P$ es la ecuación de Berthelot, -
 de donde podremos calcular las fugacidades.

Como no se encontraron datos en la literatura para las conductivida-
 des térmicas del Hexametildisiloxano y el Octametilciclotetrasiloxano, se -
 usan algunas ecuaciones empíricas para tales conductividades térmicas las -
 cuales son las siguientes ;

Ec. de Meissenard :

$$k = \frac{90}{N^{1/4}} \times 10^6 (T_b \rho)^{1/2} C_p$$

8.- R.C. Osthoff y W.T. Grubb, Journal. American Chemical Society, 76,399 (1954).

Ec. de Weber.

$$k = \frac{0.869 C_p^{4/3}}{M^{1/3}}$$

y Ec. de Sheffy & Johnson

$$k = \frac{4.66 \cdot 10^{-3} (1 - 0.00126 (T - T_m))}{T_m^{0.216} M^{0.3}}$$

Estas ecuaciones nos dan para el Hexametildisiloxano (9) con

$$T_b = 100.4^\circ\text{C} = 373.6^\circ\text{K}, \rho = 0.764 \text{ gr/cm}^3, \rho = 0.23 \frac{\text{cal}}{\text{gr}^\circ\text{C}}$$

$$N = 27, N^{1/4} = 2.28, M = 162, M^{1/3} = 5.12, \rho^{4/3} = 0.698$$

$$T_m = 214^\circ\text{K} \quad T_m^{0.216} = 3.18 \quad T = 50^\circ\text{C} = 323^\circ\text{K} \quad M^{0.3} = 4.6$$

$$\text{una conductividad térmica promedio } k_{\text{prom}} = 2.16 \times 10^{-4} \frac{\text{cal}}{\text{seg cm}^\circ\text{C}}$$

y para el Octametilciclotetrasiloxano (8)

$$T_b = 175^\circ\text{C} = 448^\circ\text{K}, \rho = 0.956 \text{ g/cm}^3, C_p = 0.4 \frac{\text{cal}}{\text{gr}^\circ\text{C}}$$

$$N = 40, N^{1/4} = 2.52, M = 296, M^{1/3} = .666, \rho^{4/3} = 0.942$$

$$T_m = 17.8^\circ\text{C} = 290.8^\circ\text{K} \quad T_m^{0.216} = 3.39 \quad T = 150^\circ\text{C} = 423^\circ\text{K} \quad M^{0.3} = 5.51$$

$$\text{una conductividad promedio de } k_{\text{prom}} = 2.35 \times 10^{-4} \frac{\text{cal}}{\text{seg cm}^\circ\text{C}}$$

9.- R.C. Osthoff, W.T. Grubb y C.A. Burkhard; Journal of The American Chemical Society, 75, Pag .2229, (1954)

POLIMERIZACION

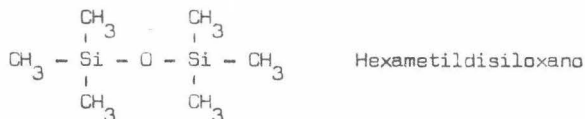
C.-

El destilado obtenido anteriormente, el cual contiene aproximadamente el 85% de Octametilciclotetrasiloxano, se pasa ahora a un reactor - para efectuar la polimerización, la cual será catalizada por Hidróxido de Potasio.

a) La polimerización del Octametilciclotetrasiloxano puede ser representada como ⁽¹⁰⁾:



Los rearrreglos de la estructura cíclica del D₄ nos van a formar una larga cadena de moléculas las cuales son terminadas por pequeñas huellas de varios grupos finales. Estas pueden incluir silanoles formados de la reacción del agua con el siloxano, silanolatos formados de la reacción del hidróxido de potasio con el siloxano, y el siloxano monofuncional como grupo final $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$ el cual se encuentra agregado deliberadamente ya que los aceites de silicón comerciales o polidimetilsiloxanos-tienen al final grupos $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{1/2}$, en donde, para que pueda ser establecido el equilibrio en la fase líquida, tenemos que mantener una viscosidad determinada, la cual será regulada por la adición de un porcentaje determinado de un compuesto como el Hexametildisiloxano ⁽¹¹⁾:



Este compuesto actuará como un "detenedor de cadenas" proporcionando grupos

10.- W.T. Grubb y R.C. Osthoff;; Journal American Chemical Society, 77, 1405-1411 (1955)

11.- W.I. Patnode y D.F. Wilcock, Journal American Chemical Society, 68 - 363 (1946)

terminales monofuncionales tales como :



formados en medio alcalino y que se adhieren a la cadena del polidimetilsiloxano impidiendo que ésta siga reaccionando, de ésta manera se controla la viscosidad del aceite obtenido.

b) Se tratará ahora de obtener una relación entre la cantidad agregada del Hexametildisiloxano y la viscosidad μ del producto en donde tenemos que la viscosidad de los aceites de silicón ⁽¹²⁾ tienen muy baja variación con respecto a la temperatura y presión. La viscosidad la podemos obtener aproximadamente con las siguientes ecuaciones de Barry ⁽¹³⁾.

1) Para $M > 2500$ $M =$ Peso molecular

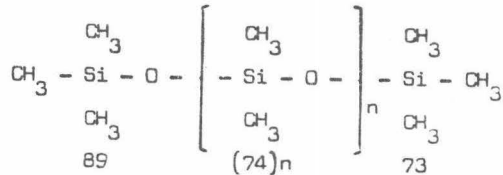
$$\log \mu_{\text{cSt}/25^\circ\text{C}} = 1.00 + 0.0123 M^{\frac{1}{2}}$$

2) Para $M > 40000$

$$\log \mu_p / 40^\circ\text{C} = 3.64 \log M - 15.44$$

en donde vemos que al aumentar el peso molecular del producto como medida de la longitud de la cadena se tiene una viscosidad mayor.

Tenemos que el polímero sigue la forma :



12.- Noll, Walter, Chemistry and Technology of Silicon, pag. 463 y 465

13.- ibid, pag. 250 - 253

y teniendo los pesos moleculares deseados, podemos obtener el número N de

veces que se repite $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{Si}-\text{O}- \end{matrix}$ para formarse el polímero, y a su

vez del peso molecular podemos obtener por ecuaciones de Barry las N de manera que se puede formar la siguiente tabla :

$\mu_{20} \text{ } ^\circ\text{C, cSt}$	M	N
60	3600	50
140	8000	110
440	17000	230
680	21000	280
1440	30000	400
10000	60000	800
50000	88000	1200
100000	103000	1400
300000	143000	1900

Se obtendrá ahora el % de Hexametildisiloxano necesario para obtener las viscosidades de la tabla anterior :

Ejemplo :

Para $\mu = 60 \text{ cSt.}$ se tiene $N = 50$, $M = 3600$
 en donde necesitaremos para terminar la cadena de polimerización 1 mol de M_2 (162 grs.) para 1 mol (3600 gr.) de polímero .

$$\% M_2 = \frac{162}{3600} \times 100 = 4.5 \% \text{ de } M_2 \text{ (Hexametildisiloxano)}$$

En general tendremos entonces que :

$\mu_{20} \text{ } ^\circ\text{C, cSt}$	% M_2 (Hexametildisiloxano)
60	4.5
140	2.025
440	.95294
680	.77142
1440	.54

$\mu_{20} \text{ } ^\circ\text{C, cSt}$	% M_2 (Hexametildisiloxano)
10000	.27
50000	.18989
100000	.15728
300000	.11328

c) La polimerización, como ya decíamos, se lleva a cabo catalizada por KOH, el cual no es suficientemente soluble en el D_4 a temperatura ambiente para permitir el uso de soluciones homogéneas que catalicen la reacción de polimerización del D_4 . Es por esto que es necesario, por consiguiente, preparar suspensiones de Hidróxido de Potasio finamente dividido con el D_4 . Por la misma razón de ser insoluble en la mezcla reaccionante, el KOH introduce una cierta turbidez al producto final, que normalmente es incoloro y translúcido. Es pues, importante, agregar sólo la cantidad mínima necesaria de KOH para que se efectúe la reacción.

El hecho de preparar suspensiones de KOH finamente dividido con el D_4 nos llevan a considerar dentro de las ecuaciones cinéticas de reacción - soluciones homogéneas, ya que los términos de las resistencias en el mecanismo de la reacción desaparecen tales como la resistencia de la película de fluido que rodea a la partícula (resistencia a la transferencia de masa), - la resistencia a la difusión dentro de los poros, la resistencia a la adsorción química y a la desorción quedándonos únicamente el considerar el modelo cinético como controlado por la reacción sobre la superficie cuyo proceso consiste en que los reactivos adsorbidos reaccionan (reacción intrínseca) para producir o dar productos de reacción que también quedan adsorbidos. Podemos tener en cuenta que el modelo a seguir para nuestra cinética de reacción, a pesar de ser un sistema heterogéneo (sólido-fluido) puede seguir el tratamiento de un homogéneo haciendo una similitud con la reacción controlada sobre la superficie:

$$r = \frac{(\text{cte. de proporcionalidad } k; \text{ término cinético})(\text{fuerza directriz})}{(\text{resistencias})}$$

o también $r = k' (\text{fuerza directriz})$

donde: $r = \text{rapidez de cambio (velocidad de la reacción)}$

$$k' = \frac{k}{\text{resistencias (reacción sobre la superficie)}}$$

El Dimetilsiloxano ha sido convertido en polímero de elevado peso molecular por la adición de KOH a temperaturas elevadas, en donde la cinética del proceso ha sido estudiada usando el monómero Octametilciclotetra siloxano (10). Los análisis de ésta conversión revelaron que el monómero se polimeriza, por lo menos al 90%. En este caso, la presión de vapor del sistema es una medida conveniente de como se desarrolla la reacción. La cinética ha sido determinada por presiones de vapor del sistema reaccionante. La reacción corresponde a una de primer orden, en la cual la fracción volúmen del monómero en la solución llega a un equilibrio para el 94% de polímero convertido. Tiene lugar una reacción reversible del polímero a una velocidad proporcional a la fracción volúmen del polímero presente.

Las leyes en las que se basan estos conceptos concuerdan en muy buena forma con los datos cinéticos obtenidos experimentalmente. Osthauff y Grubb (10) encontraron que la reacción de polimerización está regida por la siguiente ecuación cinética:

$$\frac{dQ_0}{d\theta} = -k Q_0 + k'(1 - Q_0)$$

en donde $Q_0 = \text{fracción volúmen del monómero en la mezcla reaccionante.}$

En el equilibrio, cuando $Q = 0.06$

$$\frac{dQ_0}{d\theta} = 0$$

por lo que $\frac{k}{k'} = 0.06$

Integrando la ecuación general, obtenemos :

$$\ln (Q_0 - 0.06 (1 - Q_0)) = - k \theta$$

como expresión representativa del fenómeno, en donde tenemos que la presión de vapor del sistema decrece desde un valor máximo a la misma presión de vapor del D_4 (presión de vapor del D_4 a $152.6^\circ = 407.0$ mm. Hg).

Fig. 1

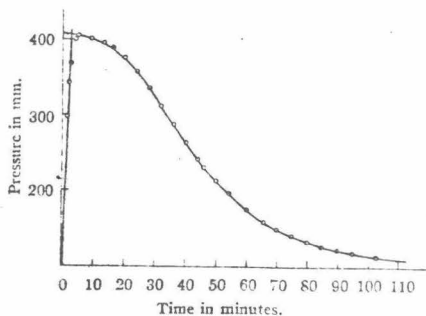


Fig. 1.—Vapor pressure (mm.) as a function of polymerization time, at 152.6° , 0.01% potassium hydroxide.

En la gráfica que representa $(1 - Q_0)$ vs. θ observamos que la exactitud en la determinación de $(1 - Q_0)$ es bastante pobre a bajas conversiones

Fig. 2

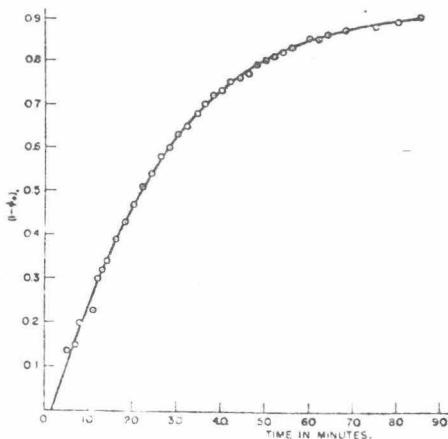


Fig. 2.—Volume fraction of polymer $(1 - \phi_0)$ as a function of time at 152.6° , 0.01% potassium hydroxide.

En la gráfica representando $\log (Q_0 - 0.06 (1 - Q_0))$ vs θ observamos una relación lineal que existe al menos arriba de un 80% de conversión del D_4 y esto comprueba que la expresión cinética postulada es correcta. Ver Fig. 3

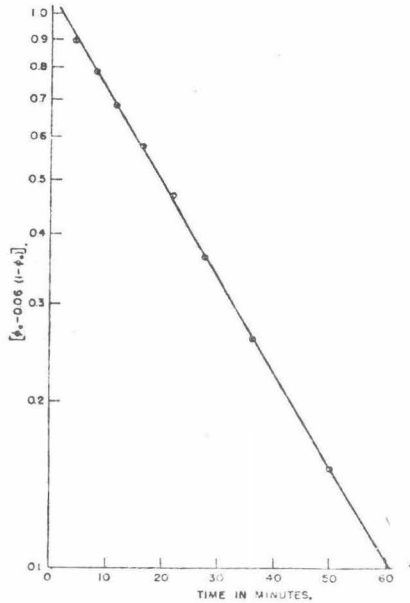


Fig. 3.—Log $[Q_0 - 0.06 (1 - Q_0)]$ as a function of time of polymerization at 152.6°, 0.01% potassium hydroxide.

La constante k se espera que varíe con la temperatura, el tipo de catalizador, en este caso KOH, y su concentración.

Efecto de la Temperatura en la Velocidad de Polimerización.

El sistema $D_4 - 0.01\%$ KOH reaccionó a varias temperaturas y la constante de velocidad k de la ecuación $\ln (Q_0 - 0.06 (1 - Q_0)) = - k\theta$ fué evaluada graficando la misma ecuación a partir de datos y resultados experimentales y determinando la pendiente gráficamente.

Los valores de la constante k de velocidad a varias temperaturas están dados en la siguiente tabla:

TABLE VII
THE RATE CONSTANT, k, AT VARIOUS TEMPERATURES

Temp., °C.	k (min. ⁻¹)	Temp., °C.	k (min. ⁻¹)
163	0.065	140.0	0.017
162	.059	140.0	.021
152.6	.041	123.6	.0076
152.6	.039	123.6	.0072
140.0	.019		

La dependencia de k con la temperatura fue posteriormente utilizada para calcular la energía de activación total para la reacción de polimerización.

La relación entre k y la temperatura se encontró por el método de mínimos cuadrados como:

$$\log k = 9.2316 - \frac{4108.7}{T}$$

en donde T es la temperatura absoluta en °K. A partir de esta ecuación, la energía de activación total de la reacción de polimerización se encontró como:

$$E_A = 18.8 \pm 1.0 \text{ kcal/mol.}$$

Los valores experimentales de k y una gráfica de la ecuación anterior se presentan a continuación (Fig. 4).

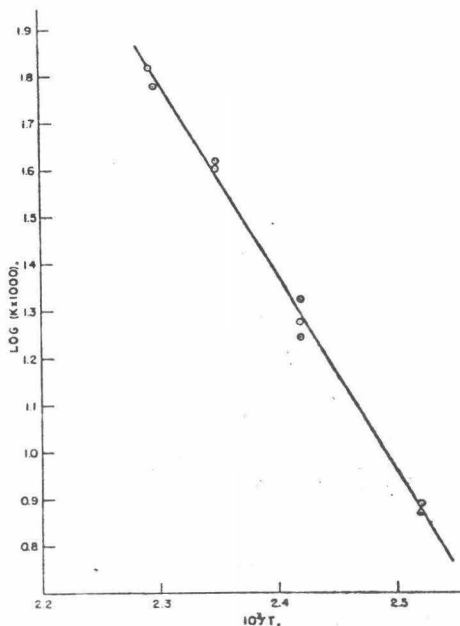


Fig. 4.—Activation energy plot for the polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane (I) with 0.01% potassium hydroxide.

Variación de la Velocidad de Polimerización con la Concentración del Catalizador.

La dependencia de la temperatura en la velocidad de la reacción de la polimerización fue determinada con una única concentración de KOH, 0.01% en peso (1.78×10^{-3} molal), y ahora es de considerable interés determinar los efectos de diferentes concentraciones de catalizador en la velocidad de reacción, a una única temperatura.

La constante de velocidad k , fue determinada por medio de la ecuación:

$$\ln (Q_0 - 0.06(1 - Q_0)) = -k \theta$$

Se observó que la constante k se incrementaba de una manera regular conforme se incrementaba la concentración de catalizador, pero no hubo ninguna relación directamente proporcional a la concentración del catalizador.

Los valores k a varias concentraciones de KOH se presentan en la siguiente tabla:

TABLE VIII
THE RATE CONSTANT, k , AS A FUNCTION OF THE CATALYST CONCENTRATION

Rate constant k (min. ⁻¹)	Potassium hydroxide concn.		
	In weight, %	Molal, c	$c^{1/2}$
0.021	0.0022	0.39×10^{-3}	1.98×10^{-2}
.032	.0044	0.78×10^{-3}	2.8×10^{-2}
.038	.0071	1.26×10^{-3}	3.5×10^{-2}
.041	.010	1.78×10^{-3}	4.2×10^{-2}
.039	.010	1.78×10^{-3}	4.2×10^{-2}
.047	.013	2.3×10^{-3}	4.8×10^{-2}
.0625	.021	3.7×10^{-3}	6.1×10^{-2}
.066	.026	4.6×10^{-3}	6.8×10^{-2}
.076	.031	5.5×10^{-3}	7.4×10^{-2}
.086	.043	7.65×10^{-3}	8.7×10^{-2}

Aquí observamos que la k es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de catalizador (Fig. 5):

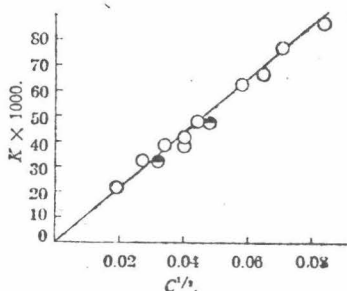


Fig. 5.—The polymerization rate constant k , vs. the square root of the molal catalyst concentration: O, potassium hydroxide; ◐, potassium silanolate.

Además, la mejor línea recta para los valores de k pasa a través del origen, indicando que ninguna polimerización toma lugar a 152.6° en ausencia de un catalizador. Para confirmar ésta predicción, un experimento fué llevado a cabo en el cual el Octametilciclotetrasiloxano fué calentado a 152.6° durante 24 hrs. Durante éste tiempo, ningún cambio en la presión de vapor del sistema fué observado. En éste mismo experimento fue interesante determinar la velocidad de la polimerización utilizando una sal de silanolato de potasio como catalizador. La constante de velocidad a dos concentraciones del silanolato de potasio se muestran también en la línea de la pendiente de la fig. 5 como círculos con la mitad sombreada. Aquí, aparentemente, la velocidad es aproximadamente la misma ya sea con el -

KOH, o la sal de silanolato como catalizador.

Acción del Catalizador.

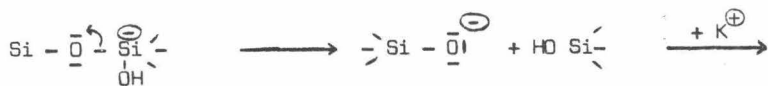
(14) La acción de un catalizador básico podría ser considerada con que primeramente resulte en la formación de un intermediario activado con el enlace del siloxano, el cual después provoca la segunda reacción, es decir, un rompimiento del enlace del siloxano. Los fragmentos formarán nuevos enlaces Si - O - Si por condensación, de acuerdo con el gradiente de energía. El catalizador causa un continuo rompimiento y reformación de enlaces del siloxano, los cuales dirigen nuevamente el crecimiento de las moléculas.

Mientras que con un catalizador ácido, el primer paso es el ataque del protón o ácido de Lewis al siloxano con oxígeno actuando como un donador de electrones, la reacción con catalizador básico empieza con el ataque de la base al átomo de silicón, el cual puede extender así de éste modo su esfera de valencias hasta un estado pentacovalente (15):



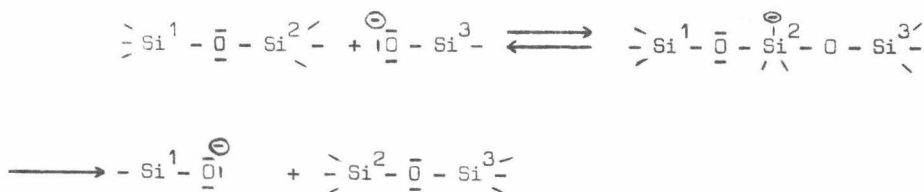
El curso subsecuente de la reacción puede ser explicada de una manera similar que para los ácidos, por la suposición de que los intermediarios con enlaces Si - OH y Si - OK (teniendo al KOH como catalizador) son formados y condensan:

-
- 14.- D.T. Hurd, R.C. Osthoff, M.L. Corrin, Journal of the American Chemical Society, 76, Pg. 249, (1954).
 15.- W. Noll, Chemistry and Technology of Silicon, Pg. 226 - 227.



Posteriormente la base es liberada y reacciona otra vez.

El hecho de que el dimetil-siliconato de potasio también actúe como un catalizador ⁽¹⁵⁾ de la polimerización se presenta sin explicación, ya que aquí sólo son producidos enlaces terminales Si - OK y por consiguiente, la posibilidad de un "regreso de la reacción" o reversibilidad es obviamente errónea. Consecuentemente, se han propuesto mecanismos especiales para explicar la catálisis. El siguiente mecanismo podría ser posible para un sistema considerado como anhídrido:



La actividad catalítica de los diferentes hidróxidos alcalinos se incrementa con la siguiente secuencia: ^(14,15)



El hidróxido de Litio se encuentra prácticamente sin efectividad. El orden de actividad mostrado en éstas series aparece como resultado del hecho de que la acción donadora del oxígeno en la base se incrementa conforme aumentan los radios iónicos del catión; otros compuestos con otros átomos donadores también son buenos catalizadores como por ejemplo la amida potásica, - la cual tiene un nitrógeno que actúa como el donador de electrones.

d) Balance de Calor.

Desafortunadamente no se encuentran en la literatura los valores de calores de formación para el Octametilciclotetrasiloxano. Además, siendo el producto polimerizado una mezcla de cadenas con diferente peso molecular, no se puede encontrar el calor de formación del producto. Por lo tanto, el calor de la reacción estudiada en el paso c) sólo puede estimarse por medio de los calores de enlace correspondientes y de los cuales se han hecho diferentes estudios. Tomando los resultados obtenidos por Thompson ⁽¹⁶⁾ así como por Tanaka y Watase ⁽¹⁷⁾ a partir de los calores de combustión de siloxanos, tenemos el siguiente cuadro :

Energías de enlace a 0°K (Kcal/mol) :

Si - O 117 (Thompson), 101 - 102 (Tanaka y Watase)

Si - C 65 (Thompson), 54 - 74 (Tanaka y Watase)

Tomando valores promedios, tendrían los siguientes calores de enlace :

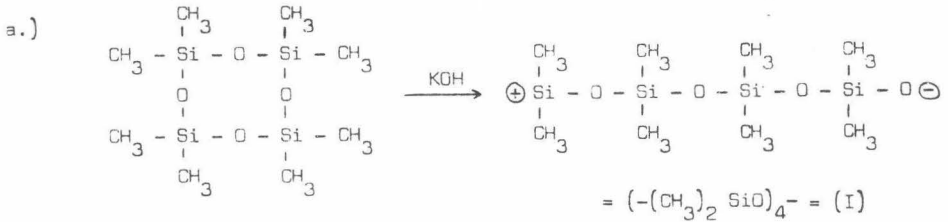
Si - O 109 Kcal / mol

Si - C 64 Kcal / mol

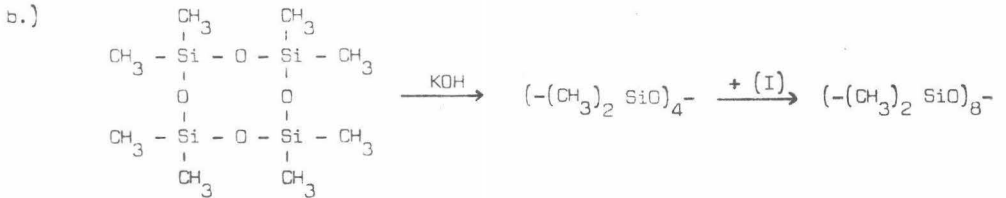
Vamos a calcular entonces el calor de reacción a 0°K, tomando en cuenta los siguientes pasos :

16.- Thompson, R. The Journal of the Chemical Society (London) 1953 pag.(1908)

17.- Tanaka, T. y Watase, T, Journal of the Chemical Physics,22, pag. 1266, (1954)



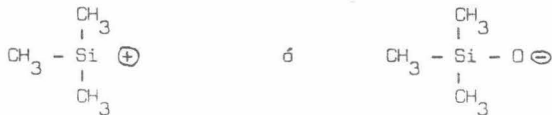
Hay ruptura de un enlace Si - O



Hay ruptura de otro enlace Si - O y posterior formación de una ligadura Si - O nueva.

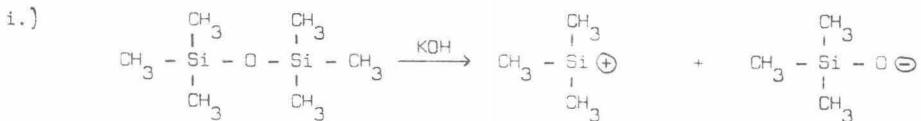
c.) Sigue el crecimiento de la cadena como en el paso b, rompiéndose cada vez un enlace Si - O en el monómero, y formándose después otro enlace - Si - O en el polímero de manera que $\Delta H = 0$.

d.) La reacción continúa hasta que eventualmente queda bloqueado uno de los extremos de la cadena por un grupo monofuncional como por ejemplo:



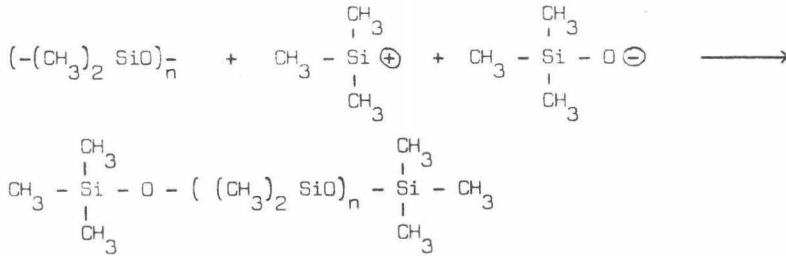
Estos grupos están presentes normalmente en la mezcla reaccionante en pequeña cantidad (menos del 1%) porque se agrega antes de iniciar la polimerización una cantidad pequeña de Hexametildisiloxano (ver sección a.- de la polimerización) para controlar la viscosidad del polímero.

Entonces tendríamos al final de la reacción:



Hay ruptura de un enlace Si - O.

ii.)



Hay formación de dos enlaces Si - O.

En resumen, por cada cadena de Polidimetilsiloxano formada, hay formación y ruptura del mismo número de enlaces Si - O , de manera que

$$\Delta H_{R \text{ O } ^{\circ}\text{K}} = 0 \text{ para la reacción de polimerización.}$$

Cálculo del Calor de Reacción a 150 °C (423.2 °K):

Tenemos por la ecuación de Kirchhoff:

$$\Delta H_{R \text{ 423.3 } ^{\circ}\text{K}} = \Delta H_{R \text{ O } ^{\circ}\text{K}} + \int_{0^{\circ}\text{K}}^{423.3^{\circ}\text{K}} \Delta C_p \text{ dT}$$

Datos de calores específicos:

Se tiene que para cadenas de Polidimetilsiloxanos:

$$c_p = 0.39 \text{ cal/gr } ^{\circ}\text{K} \quad (\text{aprox.})^{(19)}$$

y para el Octametilsiloxano:

$$c_p = 0.4 \text{ cal/gr } ^{\circ}\text{K}$$

Ahora bien, ya que en la reacción de polimerización todo el monómero reaccionante se convierte en polímero y no hay formación de subproductos, existe una relación 1/1 entre la masa del monómero reaccionante y la masa del polímero formado.

19.- W. Noll, Chemistry and Technology of Silicon; Pg. 293

De esta manera no es necesario convertir los datos de calores específicos a base molal, y tenemos:

$$\Delta C_p = 0.39 - 0.4 = -0.01$$

y entonces: 423.3°K

$$\int_{0^\circ\text{K}} \Delta C_p dT = 4.26 \text{ kcal/ kg de monómero reaccionante}$$

Entonces, el calor de reacción a 150°C es aproximadamente:

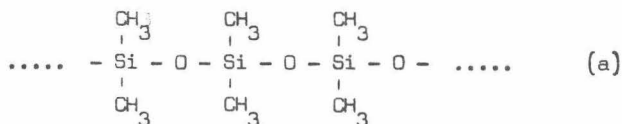
$$\Delta H_{R 423.2^\circ\text{K}} = 4.26 \text{ kcal/ kg (de monómero reaccionante)}$$

o también (como el peso molecular del monómero es 296 g/mol):

$$\Delta H_{R 423.2^\circ\text{K}} = 1261 \text{ cal/ mol (de monómero reaccionante)}.$$

DISEÑO DEL PROCESO

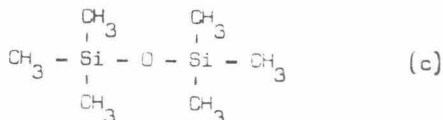
A).- Secuencia del proceso : Mediante el proceso considerado en el presente trabajo se obtendrán Polidimetilsiloxanos (a) de alto peso molecular, conocidos como "Aceites de Metilsilicón" o simplemente como "Aceites de Silicón", por medio de una polimerización alcalina.



La materia prima utilizada en la polimerización es una mezcla de Dimetilsiloxanos cíclicos conocida como "Octametilciclotetrasiloxano crudo", también llamado "D₄ crudo", de la siguiente composición: (4)

	Abreviación :
1 %	D ₃
82 %	D ₄
12 %	D ₅
3 %	D ₆
2 %	D ₇ , D ₈ , etc.

La polimerización es catalizada por algunos Hidróxidos de metales alcalinos (4). Bajo la acción de dichos compuestos se abren los anillos de los que está constituido el D₄ crudo y se forman cadenas cuya longitud es regulada por la adición de un porcentaje determinado de Hexametildisiloxano (que se conoce como - - "M₂") (c) (4).



4.- H. Manjarrez, Tesis Profesional, U.N.A.M., 1974.

La reacción se prosigue hasta alcanzar la conversión deseada. Posteriormente se elimina el catalizador y se procede a la separación de monómero no reaccionado del resto de la mezcla. Después de este paso se tiene el Polidimetilsiloxano, ya sin impurezas y se procede a su envasado y venta. El monómero no reaccionado a su vez es recirculado para ser usado de nuevo en el proceso.

El D_4 crudo se obtiene de la manera más fácil a partir del Dimetildiclorosilano (b) que es compuesto de Organosilicio que se obtiene comercialmente con mayor facilidad y de la manera más económica.

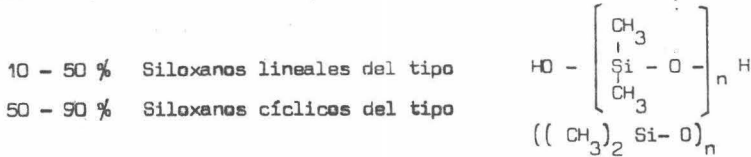


Por medio de una eliminación de los átomos del Cloro de dicho compuesto y su sustitución por átomos de Oxígeno se obtienen Dimetilsiloxanos los cuales, - por una posterior condensación inter- o intramolecular, forman Siloxanos lineales y cíclicos. La eliminación de los átomos de Cloro en el Dimetildiclorosilano se efectúa de la manera más económica por medio de una hidrólisis, ya que, de la serie de reacciones conocidas para dicha sustancia ⁽¹⁵⁾, sólo la hidrólisis ha sido estudiada a fondo y es aplicable industrialmente por razones de economía y seguridad.

De tal manera, se hace reaccionar el Dimetildiclorosilano en medio acuoso, formándose en dicha hidrólisis y una posterior condensación de moléculas una

15.- W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone, Verlag Chemie, pag. 125

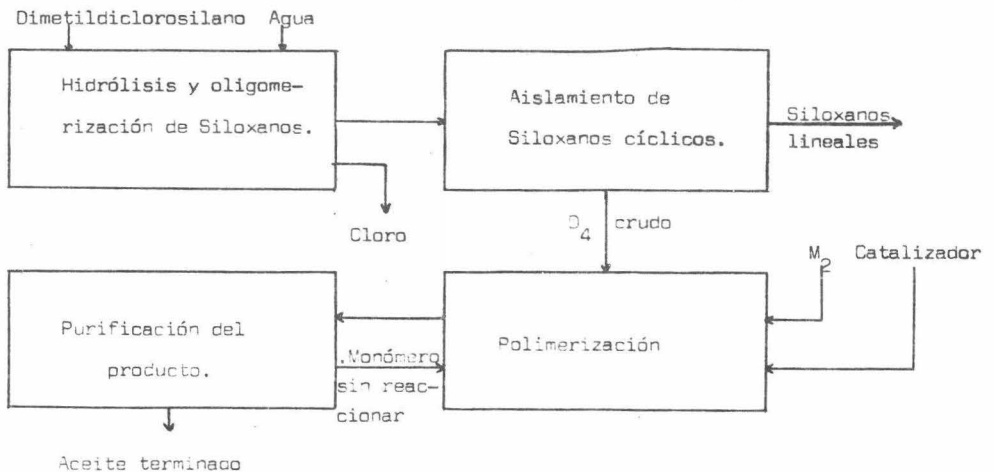
mezcla de Dimetilsiloxanos cíclicos y lineales de la siguiente composición aproximada (dependiendo del método de hidrólisis) :



En este paso de hidrólisis se forma además Acido Clorhídrico acuoso el cual se debe de eliminar completamente para que, posteriormente, no interfiera en la polimerización.

Una vez eliminado el Acido Clorhídrico, de manera que la mezcla de - Siloxanos (a la que también llamaremos Aceite Básico) quede completamente - neutra, se tienen que aislar los Siloxanos cíclicos ya que estos son los que se usarán en la etapa de polimerización. Los Siloxanos lineales, a su vez, se pueden usar en la obtención de Polidimetilsiloxanos de peso molecular medianamente elevado (correspondiendo a viscosidades hasta de aprox. 2000 - 3000 cP), pero no consideraremos este paso en el proceso presente.

En base a lo anterior se puede obtener ahora el siguiente diagrama de bloques mostrando las etapas principales del proceso. (Fig 1 .)



B).- Selección de las alternativas más convenientes :

a) Hidrólisis : Del método de hidrólisis utilizado depende en gran parte la composición del Aceite básico obtenido. Así, al hidrolizar el Dimetildiclorosilano sobre agua, se obtiene, según las condiciones de operación, una mezcla consistente en el 20 - 50% de Siloxanos cíclicos y 80 - 50% de Siloxanos lineales ⁽⁹⁾. Rendimientos superiores de Siloxanos cíclicos se obtienen hidrolizando el Silano sobre Acido Clorhídrico o sobre un medio de hidrólisis consistente en éter etílico y agua. El método de hidrólisis más apropiado para nuestro proceso es el de agregar el Clorosilano sobre HCl GN. ⁽⁴⁾. Este método, descrito por Patnode y Wilcock ⁽¹¹⁾, consiste en la agregación, en un tanque resistente al Acido Clorhídrico, de una parte en volumen de Dimetildiclorosilano sobre tres partes en volumen de HCl GN, usando agitación vigorosa y enfriamiento exterior. Patnode y Wilcock conservaron la temperatura de la hidrólisis a menos de 20°C, obteniendo un porcentaje de Cíclicos en el aceite básico de 71. Sin embargo, industrialmente es muy difícil mantener esta temperatura en un reactor ya que se necesitaría de un medio de enfriamiento especial. En nuestro caso utilizaremos un método de hidrólisis idéntico al de Patnode y Wilcock, pero a una temperatura mayor. Esto, como se ha visto experimentalmente, reduce un poco el porcentaje de Cíclicos en el hidrolizado, pero de todos modos constituye el método de hidrólisis más adecuado.

b) Eliminación de Acido Clorhídrico : Posterior a la hidrólisis del Dimetildiclorosilano se procederá a la eliminación del Acido Clorhídrico formado en ésta. En la hidrólisis, se forma un aceite básico consistente en una mezcla de - -

9.- Noll, Walter, Chemie und Technologie der Silicone, Verlag Chemie, p. 119

Siloxanos los cuales tienen todas densidades menores de uno (0.95 - 0.98), Por otro lado, el Acido Clorhídrico formado en ella tiene una concentración final de aprox. 35% con una densidad de 1.1 - 1.15. Se sabe además que el HCl no es soluble en el hidrolizado.

De esta manera se define como el método más adecuado para la eliminación del Acido acuoso de la mezcla de reacción la decantación. Esta decantación se podrá efectuar directamente en el reactor de hidrólisis, para minimizar la instalación necesaria para el manejo del HCl y que es bastante costosa.

Después de la decantación, se ha eliminado ya la mayor parte del Acido-Clorhídrico del Aceite básico, pero seguramente quedará dispersa una pequeña cantidad de Acido en él que es necesario neutralizar perfectamente para que, en el paso de polimerización, dicho Acido no neutralice la pequeña cantidad de catalizador alcalino agregado.

Como métodos para la eliminación del HCl residual del hidrolizado, se analizaron los siguientes :

- 1).- Lavado del hidrolizado con agua.
- 2).- Neutralización del HCl con un álcali.

El primer método, que consiste en agregar repetidamente cierta cantidad de agua al hidrolizado y separando dicha agua por decantación, tiene la ventaja de no usar sustancias químicas y ser, por lo tanto, muy sencilla en su aplicación. Sin embargo, en este método existe, por la gran cercanía de las densidades del hidrolizado y del agua, el peligro de que se forme una emulsión entre las dos sustancias la cual es sumamente difícil de romper.

El segundo método de neutralización, consistente en la agregación de un álcali al hidrolizado para neutralizar el ácido residual, evita las desventajas del método anterior por lo siguiente :

La solución formada en la neutralización, al tener una sal disuelta, tendrá una densidad mayor de 1, lo que hace posible un tiempo de separación de fases menor. Así mismo, la presencia de la sal disminuye la posibilidad de formación de una emulsión.

El álcali más adecuado para efectuar el proceso deseado, es sin duda el carbonato de Sodio ya que :

- 1).- Es barato
- 2).- No es peligroso en su manejo
- 3).- Es muy fácil de usar ya que no se hace necesaria

una determinación del punto final de la neutralización (como lo sería por ejemplo con NaOH). Cualquier exceso de Na_2CO_3 agregado no ocasionaría una basicidad en el aceite sino que simplemente sería eliminado sin reaccionar. Usando cualquier otro álcali comercial se haría necesaria, en cambio, una determinación exacta de la acidez o basicidad a lo largo de la neutralización para que no se tengan, por falta o exceso de álcali agregado, problemas de contaminación del aceite y del equipo.

El Carbonato de Sodio usado en la etapa de neutralización se agregará en forma de solución en agua ya que de esta manera no existe la posibilidad de formación de grumos que impurifiquen el aceite y que se tendría que eliminar por filtración.

c).- Aislamiento de los Siloxanos cíclicos ; Una vez neutralizado completamente el hidrolizado se tiene ya el Aceite Básico listo para su separación en Siloxanos cíclicos y lineales. Lo que en nuestro proceso importa obtener son los compuestos cíclicos, o sea el D_4 crudo, ya que éste es el que se polimerizará posteriormente.

Ahora bien, se sabe que todos los Dimetilsiloxanos cíclicos presentes en el Aceite Básico son volátiles, con puntos de ebullición entre 133 y más-de 200°C a 760 mm Hg, y 40 - 170 °C a 20 mm Hg ⁽¹¹⁾. Por otra parte, los Si-loxanos lineales que constituyen la otra parte del Aceite Básico, no son volátiles sino que se descomponen a temperaturas mayores de 200 °C .

Basándose en esto, se concluye que los Siloxanos cíclicos se pueden - separar fácilmente de los lineales por una destilación del Aceite Básico. Esta destilación se efectúa bajo presiones reducidas (aprox. 2 - 50 mm Hg) ya que de esta manera se reducen los puntos de ebullición de todos los compuestos ciclicos a valores menores de 200 °C, y no se corre el peligro de la descomposición de los compuestos lineales.

Es recomendable efectuar esta destilación en una forma discontinua y- no en una torre fraccionadora ya que sólo se requiere separar los Siloxanos - volátiles de los no volátiles, lo que no requiere de un número determinado de platos. Se trata más bien de una evaporación de los Cíclicos que de una real-destilación.

El método anterior presenta además la ventaja de que el reactor usado en la obtención del D_4 podría, en un caso de emergencia, servir como polimerizador, lo que no sería posible con una columna de destilación.

Lo que nos importa obtener en la destilación, es una cantidad elevada de D_4 crudo; por lo tanto se recomienda que se caliente el Aceite Básico con- vacío hasta una temperatura tal que todos los Siloxanos cíclicos destilen, y- no se interrumpa la destilación antes de haber llegado a dicha temperatura.

11.- Patnode, W.J. y D.F. Wilcock, J. Amer. Chem. Soc., 68, p. 358 (1946)

d).- Polimerización : El D_4 crudo se pasa ahora a la etapa de polimerización donde bajo la acción de un catalizador alcalino, las moléculas de Siloxanos se entrelazan formando cadenas largas del Polidimetilsiloxano que forman el Aceite de Silicón. La viscosidad del Aceite es controlada por una agregación de un porcentaje reducido de Hexametildisiloxano ⁽⁴⁾ u otra cadena corta de Polidimetilsiloxano con grupos Metilo como terminadores de cadenas. Este compuesto se agrega a la masa reactiva al principio de la polimerización y es consumido poco a poco terminando las cadenas de Polidimetilsiloxano con grupos Trimetilsiloxi, según una serie de reacciones conocida ⁽⁴⁾.

La polimerización, para llevarse a cabo a presión atmosférica y temperaturas moderadas, se cataliza con álcalis tales como CsOH, RbOH o KOH. El NaOH y el LiOH casi no tienen actividad catalítica. Por otro lado, los compuestos que dan los mejores resultados (el CsOH y el RbOH) son sumamente caros y difíciles de conseguir. Queda, pues, como único catalizador factible el Hidróxido de Potasio, el cual se ha visto que cataliza satisfactoriamente la polimerización del D_4 crudo ⁽¹⁾.

Es sabido, que el KOH es insoluble en el D_4 crudo ⁽¹⁾. Es, por lo tanto, necesario preparar una suspensión de KOH en el monómero la cual se agrega entonces a la masa reactiva para efectuar la polimerización. Esta suspensión se prepara convenientemente moliendo lo más fino posible Potasa analítica y dispersando este polvo en D_4 .

Por la misma razón de ser insoluble en la mezcla reaccionante, el KOH introduce una cierta turbidez en el producto final que normalmente es incoloro y translúcido. Es pues, importante agregar sólo la cantidad mínima necesaria de catalizador para que se efectúe la reacción.

1.- Grubb, W.T. y R.C. Osthoff, J. Amer. Chem. Soc., 77, p. 1406 (1955)

Grubb y Osthoff ⁽¹⁾ utilizaron, en sus experimentos para determinar la cinética de la polimerización del Octametilciclotetrasiloxano, cantidades de KOH entre - 0.0022 y 0.043%. Basándose en esto se cree que, con concentraciones de catalizador de aprox. 0.0015% todavía se obtiene una polimerización adecuada.

La polimerización, para proceder a una velocidad aceptable, se lleva a cabo a temperaturas mayores de 120 °C. A estas temperaturas, el Hexametilciclotrisiloxano (D_3) que existe en el monómero en una cantidad equivalente al 1% ya se encuentra por encima de su punto de ebullición. Por otro lado, se sabe ⁽⁷⁾ - que dicho compuesto tiene una reactividad bastante elevada respecto al KOH. Es pues importante agregar el KOH antes de llegar al punto de ebullición del D_3 - (134 °C) para que, al llegar a dicha temperatura, ya haya reaccionado gran parte formando cadenas de Polidimetilsiloxanos, evitándose así su pérdida por vaporización.

La siguiente fracción del D_4 crudo, el Octametilciclotetrasiloxano, tiene una reactividad menor hacia el KOH que el D_3 . Por otro lado, este compuesto se encuentra en la mezcla reaccionante en una proporción del 82%, siendo entonces el compuesto principal del monómero. Para evitar la pérdida de este compuesto hay que efectuar, pues la reacción a temperaturas menos de 175 °C (su punto de ebullición). Se llega entonces a un rango de temperaturas factibles en la polimerización de 120 - 170 °C. Para tener velocidades de reacción aceptables, recomendamos temperaturas de 140 - 170 °C.

El reactor utilizado en el paso de polimerización, debe ser preferentemente discontinuo, ya que sólo en él se puede controlar la reacción de tal forma que obtenga un producto homogéneo. En un reactor continuo no se podría controlar eficazmente la cantidad de catalizador y terminador de cadenas agregado ya que las cantidades usadas de estos compuestos son mínimas - de manera que se

7.- Noll, Walter, Chemie and Technologie der Silicone, Verlag Chemie, p. 146

obtendría un producto con una viscosidad muy variable e incontrolable. Como nos importa obtener un aceite de una viscosidad definida, habría que controlar eficazmente el porcentaje de KOH y M_2 añadidos, lo que es imposible en un reactor continuo. Además, las viscosidades tan altas (hasta 300,000 cP) de los aceites a obtener, hacen necesaria una excelente agitación para poner en íntimo contacto todos los reactivos y dejar el lote completamente homogéneo.

Por todas estas razones, es preferible utilizar un reactor batch para el paso de polimerización.

e) Purificación del producto : Una vez alcanzado el grado de conversión deseado, se tiene que purificar el aceite obtenido. Esta purificación involucra dos etapas.

i) Eliminación del catalizador.

ii) Eliminación del monómero sin reaccionar.

I) Terminada la polimerización, se tiene que eliminar el catalizador alcalino de la mezcla reactiva, ya que la presencia de una sustancia de este tipo disminuye la resistencia a la temperatura del Aceite de Silicon (6). La filtración del producto es un camino imposible por la viscosidad tan elevada. Se podría entonces lavar el aceite con agua para arrastrar el catalizador. Sin embargo, este camino no es recomendable ya que, por la viscosidad del producto y su densidad cercana a la del agua, el tiempo necesario para la separación de fases sería muy largo. Queda entonces como la posibilidad más económica la de neutralizar el catalizador agregando una sustancia ácida en la cantidad estequiométricamente necesaria. En general, se puede utilizar cualquier ácido que neutralice el KOH, inclusive el mismo CO_2 del aire. En el presente trabajo se considerará que se agrega alguna sustancia ácida en forma líquida o acuosa. (por ejemplo HCl diluido)

6.- Noll, Walter. Chemie and Technologie der Silicone, Verlag Chemie, p. 142

La sal formada por la neutralización de la sustancia catalítica se ha visto que no tiene ninguna influencia en las propiedades finales del aceite terminado ya que existe en él en cantidades mínimas (aprox. 15 - 20 ppm.). De esta manera no es necesario eliminar dicha sal del aceite y puede permanecer en él, lo que simplifica notablemente el proceso.

ii).- Una vez neutralizado el catalizador, se procede a la eliminación del monómero no reaccionado del aceite y también de la pequeña cantidad de agua que se pueda haber formado o haberse introducido durante la neutralización del catalizador. Este es un caso muy similar al descrito anteriormente en el inciso c). (Aislamiento de Siloxanos cíclicos) ya que también aquí se trata de separar los Siloxanos cíclicos volátiles de las cadenas de Polidimetilsiloxano que son no volátiles. Por lo tanto, el camino más fácil para dicha separación será la destilación al vacío a una temperatura aproximada de 50 - 150 °C, de la mezcla en un reactor batch, que puede ser el mismo reactor de polimerización. Esta destilación se prosigue hasta alcanzar un porcentaje determinado de aceites volátiles en el producto. Este porcentaje, en los aceites comerciales, en general es de menos del 1%.

Los siloxanos cíclicos recuperados en esta destilación consisten esencialmente de los mismos compuestos presentes en el D₄ crudo, y por lo tanto pueden ser recirculados sin purificación posterior y usados de nuevo en la polimerización.

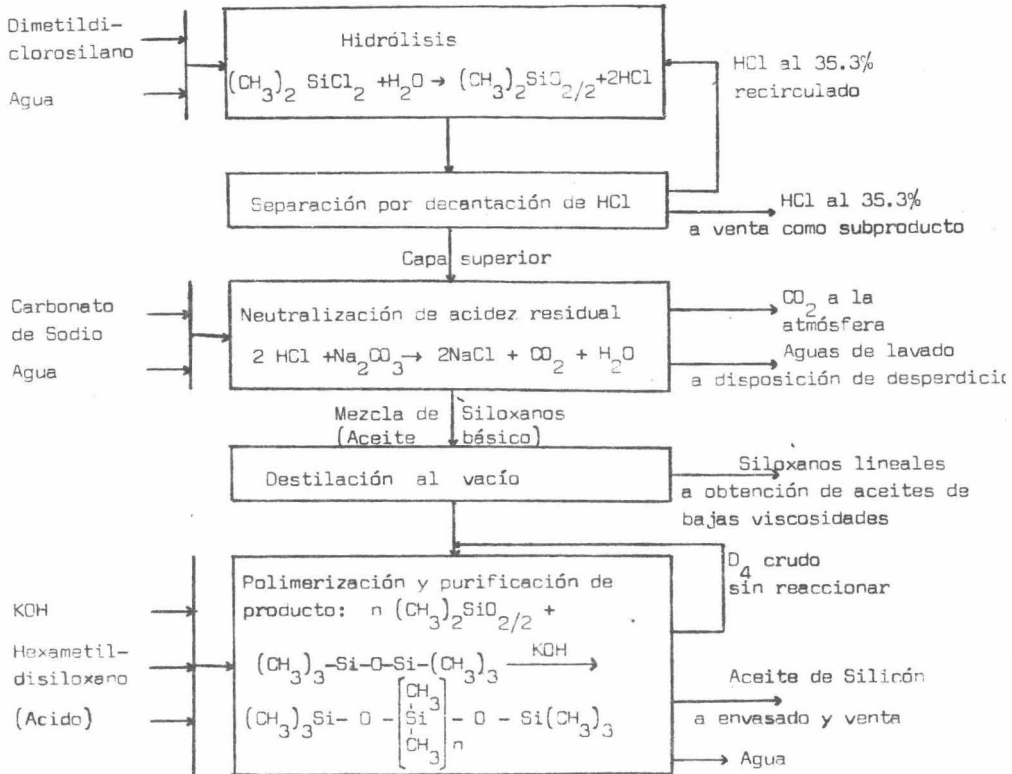
El agua que es arrastrada en la destilación de los Siloxanos no reaccionados no es soluble en éstos y por lo tanto puede ser separado fácilmente por una decantación periódica de la capa inferior acuosa en los tanques de almacenamiento de D₄ crudo.

En base a lo descrito anteriormente, se puede elaborar el siguiente diagrama de las etapas más importantes del proceso:

Materias primas

Proceso

Productos



C).- Bases para el diseño en detalle del proceso :

1).- Capacidad de diseño de la planta ; En base a los datos en años anteriores de las importaciones de Polidimetilsiloxanos ⁽³⁾, se podrá esperar un consumo de Aceites de Silicón de alta viscosidad de aprox. 1500 - 3000 ton/año en 1980. La capacidad de diseño de la presente planta se tomó entonces como 2000 ton/año.

Se considerará que la planta trabaja 5 días a la semana, durante 24 horas (3 turnos).

Se considerarán además 15 días festivos al año, en los cuales la planta no trabaja. Por último, se descontarán 15 días de trabajo por las vacaciones del personal obrero, las cuales serán simultáneas para todo el personal, cerrándose la planta en esta época. El mantenimiento de la planta se efectuará los sábados y domingos, y en las vacaciones de los obreros.

Basándose en lo anterior, se contarán 230 días de trabajo al año. La capacidad de diseño de la planta será entonces de 8.7 ton. de producto terminado por día. Para fabricar esta cantidad de producto, se necesitarán 8.7 ton de D_4 crudo diarios (No hay pérdidas de esta sustancia ya que el material no reaccionado es recirculado).

2).- Especificaciones de las Materias Primas:

- a) Dimetildiclorosilano - con una pureza de 100%
- b) Hexametildisiloxano - con una pureza de 100%
- c) Suspensión de Potasa en D_4 crudo - utilizando potasa analítica (aprox. 83% KOH)
- d) Agua de proceso - a una temperatura de 25 °C
- e) Solución de Carbonato de Sodio a una temperatura de 25 °C, con una concentración de 10% de Na_2CO_3

3.- Instituto Mexicano de Comercio Exterior, Anuarios

3).- Especificaciones del producto terminado : Se considerará que se querrán obtener Polidimetilsiloxenos con máximo 300,000 cP de viscosidad, ya que aceites con viscosidades más elevadas casi no se usan. Se efectuará el diseño para poder producir 2000 ton/año de un aceite de dicha viscosidad. Como normalmente se producen también aceites con viscosidades más bajas que requieren de un tiempo de fabricación menor, la capacidad real de la planta será algo mayor que la capacidad de diseño.

El contenido en compuestos volátiles del producto de venta será 0.5 % - máximo.

4).- Conversión en el reactor de polimerización : Osthoff y Grubb encontraron la ecuación cinética para la polimerización del Octametilciclotetrasiloxano (1),- y establecieron la relación entre el tiempo de reacción y el porcentaje en volumen del monómero en la mezcla reaccionante. Nosotros usaremos una concentración de catalizador de 0.0015 % y una temperatura de reacción de 150 °C, y para estos valores se encuentra la siguiente tabla que muestra la relación entre la fracción volumen de monómero en la mezcla reactiva (Q_0) y el tiempo de reacción (θ) en minutos :

Q_0	θ (min.)
0.05	imposible, por condiciones de equilibrio
0.10	282
0.15	210
0.20	171
0.25	144
0.30	122

Se ve que a valores Q_0 menores de 0.15 aumenta rápidamente el tiempo de reacción necesario. Se consideró, por lo tanto, deseable una conversión de monómero de 85% en volumen (= 85% en peso, ya que las densidades del monómero y del polímero son casi idénticas), correspondiente a un valor de Q_0 de 0.15, con un tiempo

de reacción de 210 minutos.

5).- Servicios disponibles :

a).- Agua de enfriamiento - a 20 °C

b).- Vapor de calentamiento - a una presión de 11.6 atm manométricas (170 psig), saturado, correspondiendo a una temperatura de 187°C y un calor latente $H_{fg} = 475 \text{ kcal/kg} = 855 \text{ BTU/lb.}$

6).- Condiciones de presión en el proceso: Todos los equipos operan a presión atmosférica, excepto el reactor de destilación y el reactor de polimerización durante la eliminación de monómero sin reaccionar. Estos dos equipos trabajan entonces a una presión absoluta de 20 mm. Hg.

D).- Diseño en detalle del Proceso :

1).- Elaboración del diagrama cualitativo del flujo del proceso:

En base a lo descrito en el punto III (selección de alternativa), se puede llegar ahora a la conclusión definitiva respecto a todos los equipos necesarios en el proceso.

a).- Hidrólisis y neutralización del hidrolizado : Requiere de un reactor agitado de hidrólisis A3 resistente al Acido Clorhídrico (reactor vidriado)- en el cual se efectúa la reacción en sí. El Dimetildiclorosilano, que se adquiere en tambores, es bombeado a través de la bomba A1 al tanque medidor A2 para poder tener preparada la cantidad exacta requerida antes de comenzar cada hidrólisis. El Dimetildiclorosilano cae al reactor del tanque medidor por gravedad.

En el mismo reactor de hidrólisis se encuentra HCl 6N que se obtiene mezclando Acido al 35.3 % y agua. El HCl al 35.3 % es introducido al reactor A3 desde el almacén A5 por medio de la bomba A6, mientras que el agua necesaria para la dilución de dicho ácido proviene de la tubería de agua de proceso. El HCl 35.3 % que se forma a su vez en la hidrólisis es retirado al finalizar la separación de fases en el reactor, por medio de la bomba A4 e introducido al almacen-

A5. El HCl que no es recirculado en el proceso de hidrólisis es retirado del almacén A5 para ser vendido.

El hidrolizado aceitoso se retira, después de haberse eliminado la capa acuosa de HCl, por medio de la bomba A4 y pasa al tanque agitado de neutralización A7, donde se agrega una solución de Carbonato de Sodio al 10% por medio de la bomba A10. El dióxido de Carbono formado en la neutralización es liberado a la atmósfera, mientras que las aguas de lavado se decantan y se desechan al drenaje. El aceite ya neutralizado, llamado Aceite Básico, se retira del tanque de neutralización por medio de la bomba A8 y se introduce al almacén A9.

b).- Destilación del Aceite Básico : El aceite básico que se encuentra en el almacén A9, se retira por medio de la bomba B6 y se introduce al reactor agitado de destilación B1. El Aceite se calienta con vapor, y se aplica vacío al sistema por medio de la bomba de vacío D1, para que los Siloxanos cíclicos destilen. Estos Siloxanos son condensados en el condensador B2 y recogidos en el recipiente B3. Terminada la destilación, se rompe el vacío y se descarga el D_4 crudo por medio de la bomba B4 y se introduce al almacén B5.

Los Siloxanos no destilables se retiran después de la destilación por medio de la bomba B7 y se introducen al almacén B8 para ser usados posteriormente en el proceso de obtención de aceites de baja y media viscosidad.

c).- Polimerización : El D_4 crudo que se encuentra en el tanque de almacenamiento B5 es retirado por medio de la bomba C7 e introducido al reactor de polimerización C1. Ahí se agrega Hexametildisiloxano y suspensión de Potasa en pequeñas cantidades, manualmente. Con agitación constante, se calienta

el contenido del reactor para que se polimerice el contenido del mismo. Esta reacción se prosigue hasta alcanzar la conversión deseada, entonces se neutraliza el catalizador. Después se aplica vacío al sistema mediante la bomba de vacío D1 con el fin de que destile el monómero no reaccionado. Éste es condensado en el condensador C3 y se colecta en el recipiente de destilados C8. Terminada la destilación, se retira el D₄ crudo del recipiente por medio de la bomba C4 y se vuelve a recircular al almacén de monómero B5.

El aceite ya sin impurezas se retira por medio de la bomba C2 para que según su viscosidad, sea bombeado a uno de los cinco tanques de producto terminado C5. De ahí, el Aceite de Silicon, es envasado, según su viscosidad, por medio de una de las tres bombas C6, para ser vendido.

2).- Estimación del tamaño de los principales equipos. Balances de Materia y Energía:

a).- Hidrólisis : Se había llegado anteriormente a la conclusión, que la hidrólisis se tendría que efectuar a una temperatura mayor que 20 °C. Sin embargo, el efectuar el proceso a temperaturas mayores disminuye el porcentaje de Siloxanos cíclicos obtenidos en la hidrólisis. Experimentalmente se ha visto que, según la temperatura de reacción, este porcentaje es aproximadamente el siguiente :

Temp. °C	Porcentaje de Cíclicos.
menor de 20	mayor de 70
20 - 35	70 - 65
35 - 55	65 - 60
mayor de 55	menor de 60

Un cálculo preliminar indica que la temperatura de la hidrólisis puede conser-
varse aproximadamente entre 40 y 50 °C, usando un reactor de hidrólisis vidriado

(Pfaudler), enfriando con agua de 23 °C y teniendo un tiempo de agregación del Clorosilano de 3.7 horas.

En base a esto se supondrá que se obtiene un porcentaje de Cíclicos en el hidrolizado de 60. Basándonos en este porcentaje y en la cantidad de D_4 crudo a obtener (8.7 ton/día), se calcula que se necesita una producción de - 14.5 ton/día de Aceite Básico.

Se considerarán los siguientes tiempos de operación adicionales:

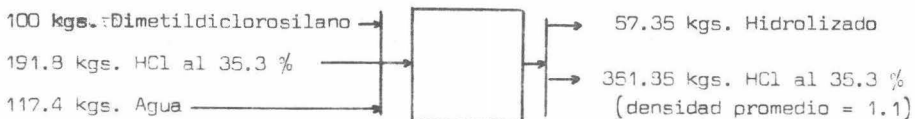
- Cargar HCl al 35.3 % y agua - 0.2 horas
- Separación de fases después de la hidrólisis - 0.5 horas
- Descarga del HCl al 35.3 % formado - 0.3 horas
- Descarga del Hidrolizado - 0.3 horas
- Tiempo muerto - 0.2 horas

El tiempo total por batch, suponiendo un tiempo de agregación de Clorosilano - de 3.7 horas, es entonces de 5.2 horas.

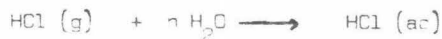
Basándonos en la producción necesaria por día de Aceite Básico y en el tiempo de hidrólisis por batch, se estima un volumen del reactor de 6000 gal (con un porcentaje de llenado de 90).

i.) Balance de materia y energía para 100 kgs. de Dimetildiclorosilano:

Se ha visto que, para el método de hidrólisis usado en este diseño, el balance de material es el siguiente ⁽⁴⁾:



Por otro lado se tiene ⁽⁴⁾ que la reacción representativa para el cálculo del calor de reacción es:



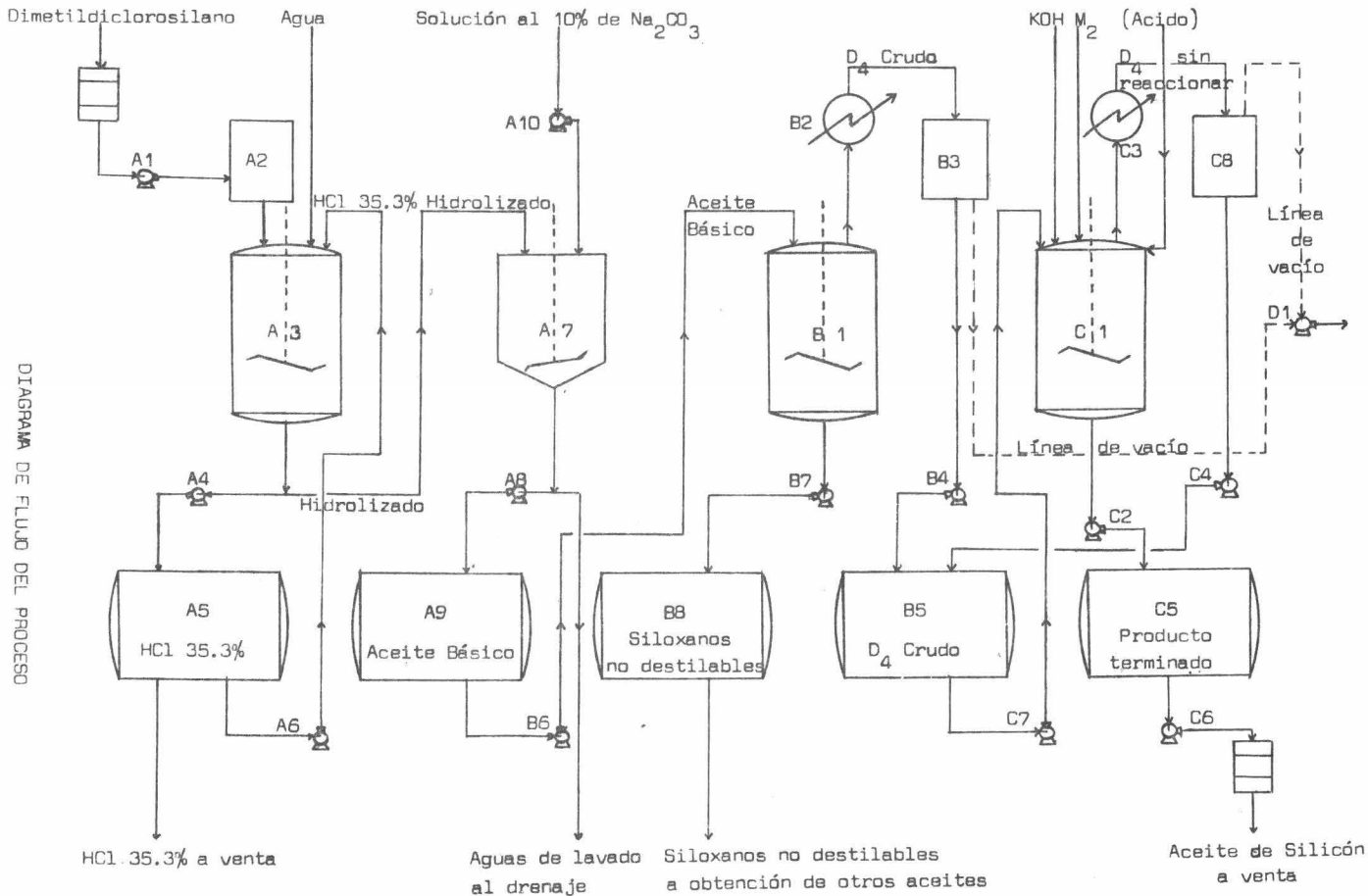


DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO

En base a esto, Manjarrez (4) dedujo la siguiente ecuación para el cálculo del calor de reacción en la hidrólisis:

$$\Delta H_{RT} = - 22,253 + \int_{25^{\circ}\text{C}}^{T^{\circ}\text{C}} \Delta C_p dT \quad (\text{kcal/ 100 kg Silano})$$

donde: $\int_{25^{\circ}\text{C}}^{T^{\circ}\text{C}} \Delta C_p dT = \int_{25^{\circ}\text{C}}^{T^{\circ}\text{C}} \left((mc_p)_{\text{HCl}} 35.3\% \text{ salida} - (mc_p)_{\text{HCl}}(\text{g}) - (mc_p)_{\text{H}_2\text{O}} \text{ entrada} + (mc_p)_{\text{Siloxanos}} \right) dT$

Substituyendo los valores para las masas y los calores específicos se obtiene

$$\Delta H_{RT} = - 22,275 + 113.87 (t - 25) \quad (\text{kcal/ 100 kg Silano})$$

donde t= temperatura de reacción (°C)

Ahora bien, para un reactor de 6000 gal se tiene una cantidad agregada de 5478 kgs de Dimetildiclorosilano. Entonces el calor de reacción por batch será :

$$\Delta H_{RT} = - 1,220,225 + 6,238 (t - 25) \quad (\text{kcal}) \quad (\text{ecuación a})$$

Por otro lado, el calor absorbido por la chaqueta del reactor, utilizando un coeficiente de transmisión de calor $U = 60 \text{ BTU/ hr ft}^2 \text{ }^{\circ}\text{F}^{(15)}$, una relación de altura a diámetro del reactor de 1.5, se estima como

$$q = 287640 \text{ Kcal/hr}$$

Si el tiempo de agregación de Clorosilano es de 3.7 horas, este también será el tiempo de reacción, y el calor absorbido por la chaqueta en este tiempo será de :

$$Q = 1064268 \text{ Kcal} \quad (\text{ecuación b})$$

Combinando las ecuaciones (a) y (b), se obtiene la temperatura de hidrólisis como -

$$t = 50.0^{\circ}\text{C}$$

ii).- Servicios requeridos para el reactor de Hidrólisis:

a).- Agua de enfriamiento : Se supondrá que el agua de enfriamiento de 20 °C, del que se dispone, se calienta en la chaqueta del reactor hasta 26 °C lo que implica una temperatura promedio del agua en la chaqueta de 23 °C. Para el caso calculado, con un reactor de 6000 gal de capacidad, se tiene que el calor de reacción es :

$$\Delta H_R = 1064268 \text{ Kcal/batch}$$

Por medio de un balance de calor, se calcula la cantidad de agua de enfriamiento-requerida como

$$m_{\text{agua}} = 177378 \text{ kg/batch} = 818666 \text{ kg/día}$$

b) Energía eléctrica: Usando el método descrito por Pfaudler (16) para el cálculo de las potencias de los agitadores, suponiendo una viscosidad máxima de 2cP para la suspensión de Siloxanos en Acido Clorhídrico (estimada con la ecuación de Taylor (14)), se estimó una potencia del agitador en el reactor de hidrólisis de 80 HP (60kW). El agitador se encuentra en funcionamiento sólo durante las 3,7 - horas que dura la reacción es sí; la energía eléctrica necesaria es entonces:

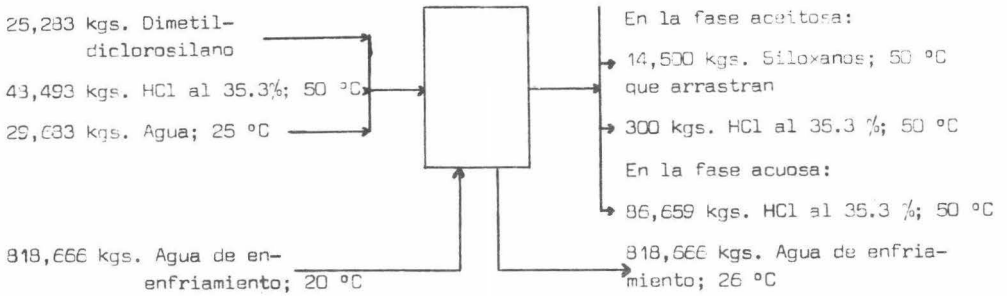
$$E = 222 \text{ kWh/batch} = 1025 \text{ kWh/día}$$

Se dispone ahora de todos los elementos para efectuar los balances completos de materia y energía en el reactor de hidrólisis:

Balance de Materia : (Base :24 horas de operación)

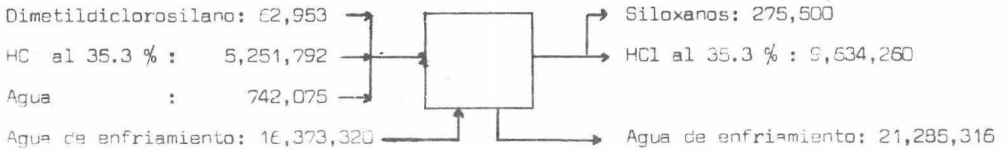
14.- Perry, John H., Chemical Engineer's Handbook, Mc Graw Hill, p. 3-225

16.- Pfaudler Bulletin 1018, The Pfaudler Co.



Balace de energía (Base: 24 horas de operación)

Temperatura de referencia : 0 °C; valores dados en kcal.



b.) Neutralización: Se tomarán los siguientes tiempos para las diferentes etapas de la neutralización del hidrolizado:

- Cargar el hidrolizado - 0.25 horas
- Reacción - 0.25 horas
- Separación de las fases acuosas y aceitosa - 0.5 horas
- Descarga de los productos - 1 hora
- Tiempo muerto - 3.2 horas

Tiempo total - 5.2 horas /batch

Se neutralizará cada vez un batch completo de hidrolizado inmediatamente despues de salir del reactor de hidrólisis. El tanque de neutralización necesitará entonces poder alojar 3142 kgs. de hidrolizado el cual llevará aproximadamente 65 kgs de Acido Clorhídrico al 35.3% disperso. El volumen de reactivos, suponiendo una densidad de 0.9, será entonces de 3563 litros.

Como en la neutralización hay formación de CO_2 , y seguramente habrá aparición de espuma de este tiempo, se usará un tanque de neutralización de 5000 litros (1250 gal).

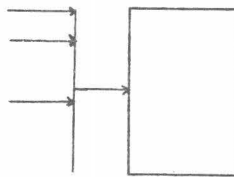
Para neutralizar el HCl presente en los Siloxanos, se agrega solución de Carbonato de Sodio al 10%. Se efectúa entonces la siguiente reacción :



La cantidad estequiométricamente necesaria para neutralizar el ácido en 65 kgs.- HCl 35.3% es de 33.3 kgs. de Na_2CO_3 (Puro)

Se agregarán, para tener una seguridad de que todo el HCl sea neutralizado, 400 kgs. de solución de Carbonato a cada lote de hidrolizado. En base a esto, se obtiene el siguiente balance de material en el neutralizador : (Base: 24 horas de operación.

14,500 Kgs. Siloxanos, 50 °C
300 Kgs. HCl 35.3%, 50 °C
1,845 Kgs. Solución
 Na_2CO_3 al 10 %



64 Kgs. CO_2
14,500 Kgs. Siloxanos
2,081 Kgs. Aguas de lavado.
(1.48% Na_2CO_3 , 8.15% NaCl)

Servicios para el reactor de neutralización :

Energía eléctrica : Utilizando para el cálculo de la potencia del agitador, el método descrito por Pfaudler ⁽¹⁶⁾, se estimó ésta como aprox. 1HP (0.75 kw). La energía eléctrica requerida para el tanque de neutralización, se calculó entonces como $E = 0.188\text{kwh}/\text{batch} = 0.87 \text{ kwh}/\text{dfa}$.

c).- Destilación de Siloxanos. Aislamiento de D₄ crudo : En base a lo dicho acerca del rendimiento de Siloxanos cíclicos en el Aceite Básico, se concluye que habrá que destilar diariamente 14.5 ton. de dicho producto para obtener 8.7 ton. de D₄ crudo. La destilación se efectuará al vacío, con una presión absoluta de 20 mm Hg en el sistema. A esta presión, los puntos de ebullición de los Siloxanos cíclicos se encontraron como sigue ⁽²⁾:

Compuesto	Punto de ebullición a 20 mm Hg (°C)
D ₃	40
D ₄	73
D ₅	100
D ₆	125
D ₇	150
D ₈	170

La destilación tendrá entonces lugar en un rango de temperaturas entre 40 y - 170 °C. Volumen del reactor: Un cálculo preliminar muestra que el tiempo de destilación de un lote, incluyendo tiempos de carga, descarga, muerto etc., es de aprox. 11 horas. En base a esto se estima un volumen de reactor, considerando un porcentaje de llenado - de éste de 90, de aprox. 7.5 m^3 (1950 gal). Los cálculos subsiguientes se hicieron entonces para un reactor de 2000 gal (7.56 m^3), al cual se le introducen 6650 Kgs. de - Aceite Básico por batch.

2.- Hunter, M.J., J.F. Hyde, E.L. Warrick y H.J. Fletcher, J. Amer Chem. Soc., 68, p. 667 (1946)

Coefficientes de transmisión de calor en la destilación: Usando la ecuación de Chilton, Drew & Jebens ⁽¹²⁾, se estimaron los siguientes coeficientes totales de transmisión de calor a través de la chaqueta del reactor :

i).- Precalentamiento del Aceite Básico: Se tomaron en cuenta las siguientes propiedades del Aceite Básico :

Calor específico : $c_p = 0.4 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$

Conductividad térmica, estimada con la ecuación de Filippov y Novoselova ⁽¹³⁾: $k = 0.062 \text{ BTU/hr ft } ^\circ\text{F}$

Densidad : 0.97 a 20 °C ; 0.95 a 40 °C

Viscosidad : 20 cP a 20 °C

En base a esto se obtiene un coeficiente de transmisión de calor $U = 25 \text{ BTU/hr - - ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$.

ii).- Destilación: Se consideró que el destilado que en su mayoría es Octametilciclotetrasiloxano ($\Delta H_{\text{vap}} = 39.2 \text{ cal/g}$) ⁽¹⁰⁾, tiene un calor de vaporización de 40 cal/g. La conductividad térmica de la mezcla en este paso del proceso se estimó como : 0.067 BTU/hr ft °F. Se obtuvo con esto un coeficiente de transmisión de calor $U = 25 \text{ BTU/hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$.

iii).- Enfriamiento del residuo de la destilación: La conductividad térmica del residuo que consiste en cadenas largas de Polidimetilsiloxanos se consideró igual a la de los aceites de Silicon de mediana viscosidad ($k = 0.09 \text{ BTU/hr ft } ^\circ\text{F}$) ⁽⁸⁾.

La viscosidad del residuo se consideró como 1000 cP a 20 °C.

Se estimó un coeficiente de transmisión de calor de $U = 18 \text{ BTU/hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$.

Area de transmisión de calor : se estimó como aprox. 160 ft²

Tiempos requeridos para las distintas etapas de la destilación: Se estimaron en base a los valores de los coeficientes de transmisión totales. Los resultados se enuncian a continuación :

8.- Noll, Walter, Chemie und Technologie der Silicone, Verlag, Chemie, pag. 293

10- Osthoff, R.C. y W.T. Grubb, J. Amer Chem. Soc., 76, p. 400 (1954)

12- Perry, John H., Chemical Engineer's Handbook, Mc Graw Hill, P. 10-25

13- Perry, John H., Chemical Engineer's Handbook, Mc Graw Hill, p. 3-225

i).- Pre calentamiento de Aceite Básico : Se pre calentará la mezcla con vapor en la chaqueta (presión 170 psig). El tiempo requerido para calentar el aceite hasta su punto de ebullición inicial se calculó entonces como 0.4 horas.

ii).- Destilación: Aplicando vapor de 170 psig en la chaqueta del reactor, se calculó el tiempo para que todos los Siloxanos cíclicos (3990 kgs.) - destilen, incluyendo los aumentos de temperatura entre la destilación de las - diferentes fracciones, igual a 4.6 horas.

iii).- Enfriamiento del residuo: El residuo de la destilación, que tiene una viscosidad de aprox. 1000 cP a 20 °C, se enfriará desde 170 °C hasta 60 °C para ser descargado. Para esto se emplea agua de enfriamiento con una temperatura media de 23 °C. El tiempo requerido para enfriar los 2660 kgs. de residuo se calculó como 3 horas.

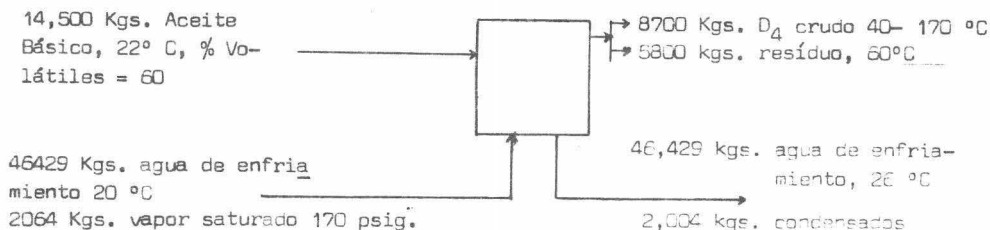
Se tendrá entonces una suma de los tiempos de pre calentamiento, destilación y enfriamiento, igual a 8 horas.

Se considerarán los siguientes tiempos adicionales :

Cargar Aceite Básico	-	0.5 horas
Descargar residuo	-	1.5 horas
Tiempo muerto	-	1 hora

Esto da un tiempo total por batch de 11 horas.

El balance de una materia en el reactor de destilación será el siguiente:
(Base 24 Horas de operación) :



Servicios para el reactor de destilación :

i) Agua de enfriamiento : El calor que se necesita disipar en el enfriamiento del residuo es $Q = 127680 \text{ kcal/batch}$. La cantidad de agua de enfriamiento, se calcula por un balance de calor como $m_{\text{agua}} = 21280 \text{ kgs/batch} = 46429 \text{ kgs/día}$.

ii) Vapor de calentamiento : Se calculó la cantidad total de calor requerida para precalentar y destilar los Siloxanos como $Q = 408674 \text{ kcal/batch}$. La cantidad de vapor se calculó en base a dicho valor, y aumentando un 10% por las pérdidas de calor al exterior, como $m_{\text{vapor}} = 546 \text{ kgs/batch} = 2064 \text{ kgs/día}$.

iii) Energía eléctrica : Se estimó una potencia requerida del agitador para el reactor de destilación de aprox. 10 HP (7.5 kw). Este agitador se utilizará durante un tiempo de 8 horas por batch. La energía eléctrica consumida por el agitador es entonces $E = 60 \text{ kwh/batch} = 131 \text{ kwh/día}$.

Condensador para el reactor de destilación : El destilado desprendido en la destilación, que tiene un punto de ebullición inicial de 40°C y final de 170°C , debe de ser licuado otra vez en un condensador. El área de este condensador debe ser lo suficientemente grande para que la fracción que destila a 170°C abandone el equipo a una temperatura menor o igual a 40°C para que no pueda haber una nueva vaporización de los Siloxanos más pequeños (D_3 y D_4) en el recipiente de destilados, lo que resultaría en una pérdida material.

La cantidad de agua requerida para condensar y subenfriar el producto, se calcula por medio de un balance de calor en el equipo: El calor a transferir en el condensador, suponiendo una entalpia de condensación del destilado de 40 cal/g y un calor específico de $0.4 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$, se calcula como $320000 \text{ kcal/batch}$. Usando un aumento de temperatura del agua de enfriamiento permisible de 6°C , se obtiene la cantidad de agua necesaria como $m_{\text{agua}} = 53330 \text{ kgs/batch} = 116364 \text{ kgs/día}$.

d).- Polimerización : Se había calculado anteriormente que para una concentración de catalizador de 0.0015%, una conversión de 85% y una temperatura de reacción de 150°C, el tiempo de la reacción de polimerización es de 210 minutos.

Habrá que considerar además tiempos para las siguientes fases de la polimerización:

- Carga D_4 crudo -
- Neutralizar el catalizador -
- Eliminar el D_4 no reaccionado por destilación -
- Enfriar y decantar el producto terminado -
- Tiempo muerto -

Un cálculo preliminar indica que estos tiempos adicionales suman aproximadamente 22 horas. En base a esto y a la producción requerida de producto terminado, se propone un reactor para la polimerización de 4000 gal (15.1 m³), el cual se llenará al 95% máximo (a 150 °C). Se introducirán en cada batch 10321 Kgs. de D_4 crudo, del cual reaccionan 9193 Kgr. En la destilación se eliminan 1577 Kgs. de D_4 no reaccionado, mientras que 46 kgs. permanecen en el aceite obteniéndose 9244 Kgs. de producto terminado con un porcentaje de aceites volátiles de 0.5 y una temperatura de 60°C. El D_4 crudo no reaccionado que se eliminado en la destilación se recircula el tanque de almacén de monómero.

Coefficientes de transmisión de calor en el reactor de polimerización:

Se estimaron, usando la ecuación de Chilton, Drew & Jebens ⁽¹²⁾:

i) Pre calentamiento de D_4 crudo : El producto tiene una conductividad térmica de 0.057 BTU/hr ft °F ⁽⁴⁾, un calor específico de 0.4 cal/g °C, y una viscosidad de 2.5 cP a 20 °C. Con estos valores se estima el coeficiente de transmisión de calor total como $U = 90 \text{ BTU/hr ft}^2 \text{°F}$.

ii) Destilación de monómero no reaccionado : La viscosidad máxima del aceite en el reactor será aprox. 60000cp. a 150 °C. La conductividad térmica de la-

mezcla en el reactor, en este paso, estimada con la ecuación de Filippov y Novoselova ⁽¹³⁾, es $k = 0.086 \text{ BTU/hr ft } ^\circ\text{F}$. El calor de vaporización se tomó como 40 cal/g . En base a estos valores, se obtiene un coeficiente de $U = 3.8 \text{ BTU/hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$.

iii) Enfriamiento de producto terminado: Se calculó una viscosidad media logarítmica entre 150 y $60 \text{ } ^\circ\text{C}$ de 200000 cP , y una conductividad térmica de $0.09 \text{ BTU/hr ft } ^\circ\text{F}$.

Se obtuvo con esto un coeficiente de transmisión $U = 0.9 \text{ BTU/hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$.
Area de transferencia del calor : Se tomó como 225 ft^2 .

Se obtienen con estos valores, los tiempos correspondientes a las fases mencionadas del proceso :

- i) Pre calentamiento de D_4 crudo - 0.5 horas.
- ii) Destilación de monómero no reaccionado - 4.5 horas.
- iii) Enfriamiento de Aceite terminado - 14 horas.

Se necesita además, calcular el tiempo requerido para neutralizar el catalizador. Esto se efectúa después de la polimerización por agregación de algún ácido en forma líquida. Para estimar dicho tiempo se usó la ecuación para calcular el tiempo de mezcla de líquidos miscibles dada por Mc Cabe ⁽⁵⁾. Se obtuvo un tiempo de neutralización de 0.2 horas.

Se considerarán, además los siguientes tiempos adicionales requeridos para la obtención del producto :

- Cargar monómero al reactor - 0.5 horas.
- Descargar aceite terminado - 2.0 horas.
- Tiempo muerto - 0.3 horas.

La suma de tiempos por lote es entonces de 25.5 horas.

5.- Mc Cabe, W.L. y J.L. Smith, Unit operations of chemical engineering, McGraw Hill; p. 270

Balance de calor para el reactor de polimerización : Se había supuesto hasta ahora que la reacción de polimerización es isotérmica a 150°C; se demostrará ahora que esto es efectivamente el caso :

Se encontró que el calor de reacción de la polimerización, a 150 °C, es :

$$\Delta H_r = 4.26 \text{ kcal/kg } D_4 = 7.68 \text{ BTU/lb } D_4 = 3.36 \text{ kcal/litro} = 378 \frac{\text{BTU}}{\text{ft}^3}$$

Se tiene por otro lado que el balance de calor para una reacción isotérmica es:

$$UA(T - t_m) = -\Delta H_r n_{ao} \left(\frac{dx_a}{d\theta} \right)$$

donde : U = coeficiente total de transferencia de calor.

A = área de transmisión de calor.

T = temperatura de la reacción .

t_m = temperatura del medio de calentamiento o enfriamiento.

n_{ao} = número inicial de moles del reactivo a.

$\frac{dx_a}{d\theta}$ = velocidad de reacción del reactivo a (en función de la fracción mol de a).

Si ponemos la ecuación anterior en función de volúmenes; tendremos;

$$UA (T - t_m) = -\Delta H_r' V_{ao} \left(\frac{dQ_o}{d\theta} \right)$$

donde : $\Delta H_r'$ = calor de la reacción (calor/volumen)

V_{ao} = volumen inicial del reactivo a (D_4)

Q_o = fracción volumen del reactivo a (D_4)

Ahora bien tenemos que para la reacción considerada :

$$\frac{dQ_o}{d\theta} = 0.06 k - 1.06 k Q_o \quad (4)$$

donde $k = 0.011 \text{ min.}^{-1}$ (para 150 °C, %KOH = 0.0015)

Por otro lado tenemos :

$$\begin{aligned} T &= 150 \text{ }^\circ\text{C} \\ V_{ao} &= 505 \text{ ft}^3 \\ A &= 255 \text{ ft}^2 \text{ (para un reactor de 4000 gal con H/D = 1.2)} \end{aligned}$$

Sustituyendo estos valores en el balance de calor, obtenemos :

- i) al principio de la reacción, cuando $Q_o = 1$
 $U = 90 \text{ BTU/hr ft}^2 \text{ }^\circ\text{F}$
de donde $t_m = 147 \text{ }^\circ\text{C}$
- ii) al final de la reacción, cuando $Q_o = 0.15$
 $U = 3.8 \text{ BTU/hr ft}^2 \text{ }^\circ\text{F}$
de donde $t_m = 143 \text{ }^\circ\text{C}$

Habría que considerar ahora, para calcular la cantidad de vapor requerida para efectuar la polimerización, las pérdidas de calor al exterior que son muy difíciles de estimar. Sin embargo, de los resultados anteriores se deduce aproximadamente lo siguiente : La reacción de polimerización es levemente exotérmica. Este ligero desprendimiento de calor probablemente será suficiente para conservar la temperatura. Se hace entonces necesario sólo un precalentamiento del D_4 crudo hasta 150°C . Posteriormente se deja proceder la reacción por sí sola, - hasta llegar a la conversión deseada.

Servicios requeridos para el reactor de polimerización :

- i) Agua de enfriamiento : El calor que se necesita disipar en el enfriamiento del producto terminado se calcula como $Q = 332784 \text{ kcal/batch}$.

La cantidad de agua de enfriamiento, suponiendo un aumento de temperatura de dicha agua en la chaqueta de 6 °C, es entonces :

$$m_{\text{agua}} = 55464 \text{ kgs./batch} = 52201 \text{ kgs./día}$$

ii) Vapor de calentamiento: En base a lo dicho en el balance de calor, es este paso del proceso se necesita vapor sólo para el precalentamiento del D_4 - crudo y la destilación del monómero sin reaccionar. El calor necesario para dichos pasos se calculó como $Q = 617115 \text{ kcal/batch}$. La cantidad de vapor necesaria es entonces : $m_{\text{vapor}} = 1429 \text{ kgs./batch} = 1345 \text{ kgs./día}$. (incluyendo el 10% de aumento por las pérdidas al exterior.)

iii) La potencia del agitador para el reactor de polimerización se estimó como 75 HP (56.2 kW). La energía eléctrica necesaria será, ya que se tiene en funcionamiento el agitador durante 22.7 horas/batch, $E = 1227 \text{ kWh/batch} = 1202 \text{ kWh/día}$.

Condensador para el reactor de polimerización : También en este paso del proceso, al igual que en la destilación, se debe de condensar el D_4 - volatilizado durante la purificación del aceite terminado y subenfriar hasta una temperatura máxima de 40 °C. La cantidad de D_4 crudo que se debe de condensar es de 1577 kgs. en 4.5 horas. El calor que se debe de absorber en el condensador se calculó, igual que para el condensador en el paso de destilación del aceite Básico, como $Q = 126200 \text{ kcal/batch}$. Considerando un aumento de temperatura permisible en el agua de enfriamiento de 6 °C, se calculó la cantidad de agua como $m_{\text{agua}} = 21027 \text{ kgs./batch} = 19790 \text{ kgs./día}$.

V) Balance de materia para toda la planta :

En base a lo calculado en IV), se puede efectuar ahora el balance completo de materia de la planta : (Base 24 horas de operación.)

EQUIPO:

	ENTRADAS:			SALIDAS:		
	desde:	sustancia:	kgs:	hacia:	sustancia:	kgs:
A 1	tambores	Dimetildiclorosilano	25,283	A 2	Dimetildiclorosilano	25,283
A 2	A 1	Dimetildiclorosilano	25,283	A 3	Dimetildiclorosilano	25,283
A 3	A 2	Dimetildiclorosilano	25,283	A 4	Hidrolizado (Siloxanos)	14,500
	A 6	HCl	17,118	A 4	HCl	31,403
	A 6	Agua	31,375	A 4	Agua	57,556
	línea de agua	Agua	29,683			
A 4	A 3	Hidrolizado (Siloxanos)	14,500	A 5	HCl	31,297
	A 3	HCl	31,403	A 5	Agua	57,362
	A 3	Agua	57,556	A 7	Hidrolizado (Siloxanos)	14,500
				A 7	HCl	106
A 5	A 4	HCl	31,297	A 7	Agua	154
	A 4	Agua	57,362	A 6	HCl	17,118
				A 6	Agua	31,403
				venta	HCl	14,179
			venta	Agua	25,559	
A 6	A 5	HCl	17,118	A 3	HCl	17,118
	A 5	Agua	31,403	A 3	Agua	31,403
A 7	A 4	Hidrolizado (Siloxanos)	14,500	A 8	Aceite Básico	14,500
	A 4	HCl	106	drenaje	Agua	1,880
	A 4	Agua	154	drenaje	Na ₂ CO ₃	31
	A 10	Agua	1,661	drenaje	NaCl	170
	A 10	Na ₂ CO ₃	184	atmósfera	Dióxido de Carbono	64
A 8	A 7	Aceite Básico	14,500	A 9	Aceite Básico	14,500
A 9	A 8	Aceite Básico	14,500	B 6	Aceite Básico	14,500

EQUIPO:

		ENTRADAS:		SALIDAS:		
	desde:	sustancia:	kgs:	hacia:	sustancia:	kgs:
A 10	Depósito de solución	Agua Na_2CO_3	1,881 184	A 7 A 7	Agua Na_2CO_3	1,881 184
B 1	B 6	Aceite Básico	14,500	B 2 B 7	D_4 crudo Residuos de Destilación	8,700 5,800
B 2	B 1	D_4 crudo	8,700	B 3	D_4 crudo	8,700
B 3	B 2	D_4 crudo	8,700	B 4	D_4 crudo	8,700
B 4	B 3	D_4 crudo	8,700	B 5	D_4 crudo	8,700
B 5	B 4 C 4	D_4 crudo D_4 crudo	8,700 1,484	C 7	D_4 crudo	10,184
B 6	A 5	Aceite Básico	14,500	B 1	Aceite Básico	14,500
B 7	B 1	Residuos de Destilación	5,800	B 8	Residuos de Destilación	5,800
B 8	B 7	Residuos de Destilación	5,800	obtención otros aceites	Residuos de Destilación	5,800
C 1	C 7	D_4 crudo	10,184	C 3 C 2	D_4 crudo Aceite de Silicón	1,484 8,700
C 2	C 1	Aceite de Silicón	8,700	C 5	Aceite de Silicón	8,700
C 3	C 1	D_4 crudo	1,484	C 8	D_4 crudo	1,484
C 4	C 3	D_4 crudo	1,484	B 5	D_4 crudo	1,484
C 5	C 2	Aceite de Silicón	8,700	C 6	Aceite de Silicón	8,700
C 6	C 5	Aceite de Silicón	8,700	venta	Aceite de Silicón	8,700
C 7	B 5	D_4 crudo	10,184	C 1	D_4 crudo	10,184
C 8	C 3	D_4 crudo	1,484	C 4	D_4 crudo	1,484



3).- Especificación general de las piezas de equipo del proceso.

A.- Hidrólisis y Neutralización:

A 1 .- Bomba centrífuga para Dimetildiclorosilano.

Debe de bombear 5478 kgs. de Dimetildiclorosilano en 1.5 horas al tanque A 2. Material : Por la posible formación de ácido Clorhídrico al reaccionar el Silano con alguna traza de agua en el sistema, se recomienda un material tal como PVC, Teflon, etc., aunque, si se cuida de que no pueda haber entrada de agua al sistema, se puede utilizar también una bomba de acero al carbón.

A 2 .- Tanque medidor para Dimetildiclorosilano.

Con una capacidad de 6 m^3 . Material : Como en A 1 .-

A 3 .- Reactor de Hidrólisis.

Reactor vidriado, de 6000 gal de capacidad (o dos reactores con - 3000 gal de capacidad cada uno). Debe estar provisto de una chaqueta para enfriamiento y agitador. El producto dentro del reactor tendrá una viscosidad de aprox. 20 cP, y una temperatura de 50 °C.

A 4 .- Bomba para productos de la Hidrólisis.

Es una bomba centrífuga que debe de poder bombear 19,274 kgs de HCl al 35.3 % y 3142 kgs. de Siloxanos (Viscosidad 20 cP), todo esto a una temperatura de 50 °C, en 0.8 horas. La bomba necesita ser de un material resistente al ácido Clorhídrico tal como Teflon, PVC, etc.

A 5 .- Almacén de Acido Clorhídrico.

Almacena el HCl al 35.3 % producto de la hidrólisis. Para poder almacenar el ácido correspondiente a 5 días de producción, necesita tener - una capacidad de 500 m^3 . Material: alguno resistente al HCl tal como acero vidriado, Poliéster/Fibra de vidrio, etc. La temperatura máxima del material almacenado es de 50 °C.

A 6 .- Bomba para Acido Clorhídrico.

Debe de bombear 10,507 kgs. de HCl al 35.3% y a 50 °C en 0.2 horas.

Material : Como en A 4.

A 7 .- Tanque de Neutralización.

Es un tanque cerrado, con agitación, de 1250 gal de capacidad. No es necesaria una chaqueta para este tanque. La temperatura máxima en este tanque es de 50 °C. Debe estar provisto de un fondo cónico o de un tubo separador de vidrio para facilitar la observación y la separación de las fases acuosa y aceitosa. La viscosidad máxima de la mezcla manejada en este recipiente es de 20 cP. Material : Como el A 5.

A 8 .- Bomba para Aceite Básico.

Debe ser capaz de bombear 3.142 kgs. de aceite (Viscosidad 20 cP) a una temperatura máxima de 50 °C, en una hora. Esta bomba ya no necesita ser de un material resistente al HCl ya que el producto transportado es completamente neutro; se recomienda como material el acero al carbón.

A 9 .- Almacén para Aceite Básico.

Necesita una capacidad de 75 m³ para almacenar el aceite correspondiente a 5 días de producción. Material : Acero al carbón.

A 10.- Bomba para Solucion de Carbonato de Sodio.

Debe de transportar 400 kgs. de solución al 10% de Na₂CO₃ en 0.25 horas.

Material : Acero al carbón.

B.- Destilación del Aceite Básico :

B 1 .- Reactor de Destilación.

Es un tanque cerrado, agitado, con chaqueta de calentamiento y enfriamiento, de 2000 gal de capacidad. El producto dentro del tanque tendrá una -

viscosidad máxima de 1,000 cP. La temperatura máxima es de 170 °C. El reactor debe de soportar una presión de 170 psig en la chaqueta, y vacío absoluto en el interior. Material : Acero al carbón.

B 2.- Condensador para D₄ crudo.

Debe de condensar 3,990 kgs. de D₄ crudo (Viscosidad 2.5 cP) en 4.6 horas. La temperatura de condensación es de 40 - 170 °C, (aumentando a lo largo de la destilación). El área del condensador debe ser tal que la fracción que tenga el punto de condensación de 170 °C sea subenfriado hasta una temperatura menor o igual a 40 °C. El condensador debe soportar vacío absoluto, y emplea como medio de enfriamiento agua a una temperatura media de 23 °C (variando entre 20 y 26 °C.) Material : Acero al carbón.

B 3 .- Recibidor para D₄ crudo.

Necesita tener una capacidad para almacenar 3,990 kgs. de D₄ crudo (Temperatura 40 °C; densidad a 40 °C = 0.95). Debe de poder trabajar a vacío absoluto. Material : Acero al carbón.

B 4 .- Bomba para D₄ crudo .

Bomba centrífuga que debe de bombear 3,990 kgs. de D₄ crudo en un tiempo máximo de 5 horas. Temperatura máxima de operación : 40 °C. Material : Acero al carbón.

B 5 .- Almacén para D₄ crudo.

Necesita almacenar 60 m³ de D₄ crudo a 40 °C máximo (equivalente a 5 días de producción). Material : Acero al carbón.

B 6 .- Bomba para Aceite Básico.

Introduce 6,550 kgs. de Aceite Básico en 0.5 horas al reactor de destilación. La viscosidad del producto es de aprox. 20 cP, la temperatura máxima es de 50 °C. Material : Acero al carbón.

B- 7 .- Bomba para Residuo de la Destilación.

Tiene que manejar 2,660 kgs. de aceite, con una viscosidad de aprox. 1000 cP y una temperatura máxima de 60 °C, en 1.5 horas. Material : Acero al carbón.

B 8 .- Tanque para Residuo de la Destilación

Necesita, para poder almacenar el producto obtenido en 5 días de producción, una capacidad de 40 m³. La temperatura máxima del producto a almacenar es de 60°C. Material : Acero al carbón.

C.- Polimerización y purificación del producto :

C 1 .- Reactor de polimerización.

Es un tanque cerrado, agitado, de 4000 gal de capacidad, con chaqueta de calentamiento y enfriamiento. La viscosidad máxima del producto manejado - en este reactor es de 300,000 cP, y la temperatura máxima en el reactor es de 150 °C. La chaqueta debe de poder soportar una presión de 170 psig, y el interior debe estar diseñado para trabajar a vacío absoluto. Como en este reactor se agregarán pequeñas cantidades de sustancias ácidas y alcalinas, es recomendable que esté fabricado de acero inoxidable.

C 2 .- Bomba para descargar el Reactor de Polimerización.

Debe de bombear 9,244 kgs. de aceite terminado, con una viscosidad - máxima de 300,000 cP y una temperatura de 60 °C, en 2 horas. Material : Acero al carbón.

C 3 .- Condensador para monómero no reaccionado.

Necesita condensar 1,577 kgs. de D₄ en 4.5 horas. El resto de las - condiciones es igual a las del condensador B 2.

C 4 .- Bomba para monómero no reaccionado.

Es una bomba centrífuga que bombea 1,577 de producto con una viscosidad de 2.5 cP y una temperatura de 40 °C, en un tiempo máximo de 3 horas. Material : Acero al carbón.

C 5 .- Almacén para Producto Terminado.

Se piensa que son recomendables 5 tanques por las diferentes viscosidades posibles del producto terminado. La capacidad, para poder almacenar el producto durante una semana (5 días de trabajo) antes de envasarse, es de 10 m^3 para cada tanque. Temperatura máxima del producto : 60 °C; viscosidad máxima: 300,000 cP. Material : Acero al carbón.

C 6 .- Bombas para Producto Terminado.

Son tres bombas de las cuales cada una puede bombear 500 kgs. de producto por hora. Temperatura máxima del producto : 60 °C. Las bombas deben estar diseñadas para las siguientes viscosidades :

Bomba # 1 : hasta 30,000 cP.

Bomba # 2 ; hasta 100,000 cP.

Bomba # 3 : hasta 300,000 cP.

Se recomienda en este punto tres bombas en vez de una, para que, al envasar - aceites, no sea impurificado un aceite de cierta viscosidad por un aceite de una viscosidad muy distinta que se pueda encontrar en la línea y la bomba. Material de las bombas : Acero al carbón.

C 7 .- Bomba para D_4 crudo.

Necesita bombear 10,821 kgs. de producto, con una viscosidad de 2.5 - cP y una temperatura máxima de 40 °C, en un tiempo de 0.5 horas. Material : Acero al carbón.

C 8 .- Recibidor para Monómero no reaccionado.

Debe ser capaz de acumular 1,577 kgs. de D_4 crudo a una temperatura máxima de 40 °C (densidad 0.95 - 0.98). Necesita soportar vacío absoluto en su interior. Material : Acero al carbón.

D.- Accesorios :

D 1 .- Bomba de vacío.

Debe de poder evacuar los reactores B 1 y C 1 hasta un vacío de 20- mm Hg, en un tiempo de aproximadamente 5 - 10 min.

E.- Factores de Seguridad y Contaminación .

En la planta presente se deben de tomar en cuenta los siguientes factores respecto a la seguridad en la operación y posible contaminación ambiental :

a).- La mayoría de las sustancias manejadas en el proceso son inflamables-y/o explosivas. A saber :

i) Dimetildiclorosilano. Es un líquido altamente inflamable cuyos vapores forman mezclas explosivas con el aire. Los tambores vacíos de Dimetil diclorosilano deben de lavarse inmediatamente con agua o llenarse con Nitrógeno a presión atmosférica para evitar la formación de una mezcla explosiva en el interior de éstos.

ii) Aceite Básico, D_4 crudo, Hexametildisiloxano, Residuos de la destilación. La inflamabilidad de estos compuestos decrece en el siguiente orden: Hexametildisiloxano, D_4 crudo, Aceite Básico, Residuos de la destilación. Todas estas sustancias son inflamables, pero, al ser poco volátiles, no existe el peligro de la formación de mezclas explosivas. De todas maneras se deben de conservar siempre tapados y lejos del fuego, todos los recipientes que contengan alguno de estos productos.

iii).- Aceite de Silicón terminado. Es un producto muy poco inflamable (punto de inflamación mayor de 300 °C). Sin embargo, también para él es aconsejable tener cuidado de no almacenarlo cerca del fuego.

Por todas estas sustancias es, pues, importante, planear la instalación de manera que se eviten incendios, y colocando extintores en toda la planta, especialmente cerca de los lugares en los que se manejan el Dimetildiclorosilano y el Hexametildisiloxano.

b).- En todos los pasos de la hidrólisis, hasta el tanque de neutralización A 7, se maneja ácido Clorhídrico concentrado. Es importante minimizar los peligros que ofrece este producto a personal y equipo, evitando los tanques abiertos y las fugas en el sistema, y obligando al personal a usar mascarillas, guantes y lentes de protección en cualquier momento que se tenga una cercanía inmediata con el ácido.

c).- El Dimetildiclorosilano, aparte de ser inflamable, se hidroliza fácilmente, inclusive con la humedad del aire, desprendiendo vapores de ácido Clorhídrico. Al tratar con este compuesto hay que observar especialmente las precauciones del punto b). Nunca se debe dejar un tambor con este producto abierto o mal tapado. El almacenaje del Dimetildiclorosilano debe efectuarse, en lo posible, en un lugar frío y seco.

d).- Hay que evitar el contacto, con la piel y los ojos, del catalizador alcalino y del ácido para neutralizar el catalizador, por los peligros conocidos de los ácidos y álcalis fuertes.

e).- En lo que respecta a la posible contaminación ambiental que pueda ofrecer el proceso, se tiene que el único efluente de toda la planta, aparte de las aguas de enfriamiento y condensados, son las aguas de lavado provenientes del tanque de neutralización A 7. Estas aguas, que contienen el-

1.5% de Carbonato de Sodio y el 8.2% de Cloruro de Sodio, son liberadas a razón de 2,081 kgs/día, de manera que no constituyen una fuente de contaminación real.

EVALUACION ECONOMICA DEL PROCESO

La planta diseñada esta basada no sólo en la aplicación de principios fundamentales adecuados y de datos, sino también en las diferentes fases económicas del proceso, destacándose los renglones de costos como uno de los más importantes factores en el diseño de plantas, ya que en última instancia son éstos los que determinan la comercialización de un proceso.

Existen multitud de métodos para efectuar una evaluación económica, - variando éstos en la rapidez y datos disponibles de estimación como base para justificar mayores gastos, dependiendo de la exactitud del pronóstico requerido.

Las estimaciones preliminares de un proyecto se hacen con un margen de error del 30 %; las estimaciones para la requisición de dinero se efectúan con un margen de error del 10 %, mientras que una estimación final del costo de - construcción, incluyendo cotizaciones, debe tener una aproximación del 5% ⁽¹⁾.

Por otra parte sabemos que a mayor capacidad de planta los costos por unidad producida disminuyen, por lo que se plantearían diferentes alternativas de capacidad hasta alcanzar un óptimo, lo que dependerá de los requerimientos - pronosticados de ventas por lo menos a 10 años. Se extrapolarían costos y gastos anuales para después evaluar a valor presente las utilidades y el flujo de efectivo.

En este análisis económico se evalúan las posibilidades del proceso descrito aquí a ser rentable, sin pretender - por la imposibilidad de contar con datos de ventas por lo menos cinco años atrás - obtener una evaluación económica completa. Por lo mismo y debido a la demanda existente de los Aceites de - Silicón, se considerarán ventas totales a plena capacidad de la planta.

1.- W.T. Nichols, Chemical Engineering, 58 (6), Pg. 248, (1951).

El orden de presentación de los diferentes costos y gastos del proceso en estudio es el siguiente :

- A.- Estimación de la inversión fija.
- B.- Estimación de costos de producción o manufacturada.
- C.- Estimación de la inversión total.
- D.- Gráfica del punto de equilibrio.
- E.- Determinación de la rentabilidad del proceso.

A.- Estimación de la inversión fija.

Siendo la inversión fija el costo total de las instalaciones de proceso, edificios, servicios auxiliares, e ingeniería necesaria en la creación de una nueva planta, nos valdremos del método basado en los costos publicados para el equipo en México y actualizado mediante el índice de precios para equipo de proceso del Banco de México, usándolo de la siguiente forma:

$$C_x = C_k \frac{I_x}{I_k}$$

- Siendo:
- C_x = costo desconocido del equipo para la fecha x (en este caso 1974).
 - C_k = costo conocido del equipo para la fecha k (en este caso 1969).
 - I_x = índice del Banco de México para la fecha x (en esta fecha corresponde a 137.8).
 - I_k = índice del Banco de México para la fecha k (para 1969 corresponde a 145.5)

Así mismo, cuando no fué posible determinar al costo del equipo a través de las gráficas publicadas por el Ing. López Mellado en el Congreso del IMIQ por no referirse al equipo escogido para este proceso, se recurrió a la cotización directa a proveedores.

La siguiente tabla se elabora utilizando el diagrama de proceso elaborado anteriormente ⁽⁴⁾, en base a una capacidad de diseño de la planta de 2000 ton/año, tal como se obtuvo en el capítulo anterior de este trabajo (Pág.58):

4.- H. Gorrissen, Tesis Profesional, U.N.A.M., 1974

COSTOS DEL EQUIPO DE PROCESO (1974).

Clave del Equipo	Pieza de equipo	Número necesario	Costo por unidad	Costo total del equipo instalado. (+)
A 1	Bomba centrífuga para Dimetil diclorosilano. Plástico, cap. 64 l/min, motor $\frac{1}{2}$ HP.	1	14,000	20,020
A 2	Tanque medidor de Dimetildiclorosilano, cerrado. Cap. 6 m ³ , Poliéster reforzado con fibra de vidrio.	1	17,000	24,310
A 3	Reactor para hidrólisis. Cap. 3000 gal, vidriado, encajuetado para soportar 4 atm. Agitador con motoreductor 80 HP, - 180 rpm.	2	280,000	800,000
A 4	Bomba centrífuga para aceite - hidrolizado y/o ácido Clorhídrico. Plástico, cap. 1900 l/h, motor de 15 HP.	1	40,000	57,200
A 5	Depósito para HCl al 35.3%. Cerrado, cap. 100 m ³ . Fibra de vidrio/Poliéster.	5	65,000	464,750
A 6	Bomba centrífuga para HCl al 35.3%. Plástico, cap. 70,000 l/h, motor 10 HP	1	38,000	54,340
A 7	Tanque para neutralización, cap. 5 m ³ . Poliéster/ Fibra de vidrio. Agitador y motoreductor 1HP. 120 rpm.	1	24,000	34,320
A 8	Bomba centrífuga para mezcla de - Dimetilsiloxanos. Acero al carbón, cap. 54 l/min. Motor de 1 HP.	1	8,000	8,580
A 9	Tanque de almacenamiento para Dimetilsiloxanos neutros. Cap. 75 m ³ . Poliéster/ Fibra de vidrio	1	58,000	82,940
B 1	Reactor para destilación. Acero al carbón, cap. 2000 gal. Para soportar 170 psig. en la encajueta y	1	350,000	500,500

Clave del Equipo	Pieza de equipo	Número necesario	Costo por unidad	Costo total del equipo instalado. (+)
	vacío absoluto en el interior. Motoreductor 10 HP, 72 rpm.			
B 2	Condensador horizontal. Acero - al carbón. 150 ft ³ . Soporta vacío absoluto por la carcasa.	1	26,000	37,180
B 3	Tanque receptor de D ₄ . Cap. 4.5 m ³ . Soporta vacío absoluto en el interior. Acero al carbón.	1	13,000	18,590
B 4	Bomba centrífuga. Acero al carbón. Cap. 800 l/h Motor 0.5 H.P.	1	4,500	6,435
B 5	Tanque de almacenamiento para D ₄ . Capacidad 60 m ³ . Poliéster/Fibra de vidrio.	1	50,000	71,500
B 6	Bomba centrífuga para Dimetilsiloxano neutro. Acero al carbón, cap. 13500 l/h. Motor de 1.5 HP.	1	16,000	22,880
B 7	Bomba de engranes para Aceite residual. Acero al carbón. cap. 1800 l/h. Motor 0.5 HP.	1	8,500	12,155
B 8	Tanque de almacenamiento para Aceite residual, cap. 40 m ³ . Poliéster/Fibra de vidrio.	1	32,000	45,760
C 1	Reactor para polimerización. Acero inox., cap. 4000 gal. Soporta 170-psig. en la chaqueta y vacío absoluto en el interior. Motoreductor y agitador 75 HP, 100 rpm.	1	800,000	1,144,000
C 2	Bomba de engranes para aceite de alta viscosidad, acero al carbón. Cap. 4700 l/h. Motor 40 HP.	1	24,000	34,320
C 3	Condensador para D ₄ . Acero al Carbón. Area 20 ft ² .	1	13,000	18,590
C 4	Bomba centrífuga para D ₄ . Acero al carbón, cap. 300 l/h. Motor 0.5 HP.	1	4,500	6,435

Clave del Equipo	Pieza de equipo	Número necesario	Costo por unidad	Costo total del equipo instalado (+)
C 5	Depósito para aceite terminado, cap. 10 m ³ . Poliéster/Fibra de vidrio.	5	20,000	143,000
C 6	Bomba de engranes para aceite - terminado. Acero al carbón, cap. 500 l/h. Motor de 1 HP.	3	8,000	34,320
C 7	Bomba centrífuga para D. Acero al carbón, cap. 14,000 l/h. Motor 1.5 HP.	1	8,000	11,440
D 1	Bomba de vacío. Cap. 0.5 m ³ /min. a 586 mm Hg.	1	50,000	71,500
COSTO TOTAL DEL EQUIPO INSTALADO (c _i)				3,725,165

(+) Para obtener el costo del equipo instalado, se multiplicó el costo del equipo entregado por 1.43.

Este factor se obtuvo de la literatura citada y se consideró bueno para el medio mexicano por Ingenieros de Planeación y Desarrollo Industrial - del Banco Nacional de México.

El método desarrollado para determinar la inversión fija corresponde al más aproximado (promedio + 15% a - 30%) de los accesibles a personas - no autorizadas a usar los datos de una empresa dada, es decir, cuando no se dispone del diseño fino del equipo (diseño mecánico) para pedir cotizaciones exactas a proveedores en base al diagrama del proceso.

2.- COSTO TOTAL DE LA TUBERIA DE PROCESO. ... 0.5 c_i \$ 1,606,582.5
 (Incluye costos de tubos, sus aditamientos y soportes). Se obtiene en base al tipo de planta (sólido; sólido - fluido; fluido*) correspondiendo el porcentaje sobre el costo del equipo instalado.

3.- INSTRUMENTACION 0.075 c_i \$ 240,837.375

Considerando la cantidad de regulación automática (ninguna; alguna⁺; mucha).

- 4.- DESARROLLO DEL TERRENO Y LAS CONSTRUCCIONES $0.6 c_i$ \$ 1,926,699.0
(Equipo a la intemperie; parte a la intemperie⁺; toda a cubierto)
- 5.- SERVICIOS AUXILIARES $0.7 c_i$ \$ 2,607,615.5
Considerando el grado (existentes; pequeñas adiciones; grandes adiciones; nuevas instalaciones⁺).
- 6.- LINEAS EXTERIORES $0.05 c_i$ \$ 160,558.25
(Longitud promedio; corta⁺; intermedia; larga)
- 7.- COSTO TOTAL DE LA PLANTA FISICA. (c_T) \$ 10,266,457.63
(suma de c_i más los puntos 2 - 6).
- 8.- INGENIERIA Y CONSTRUCCION $0.3 c_T$ \$ 3,079,937.29
(complejidad: sencilla⁺; difícil).
- 9.- CONTINGENCIAS $0.15 c_T$ \$ 1,539,968.65
(Proceso tipo: firme⁺; sujeto a cambios; especulativo).
- 10 - FACTOR DE TAMAÑO $0.1 c_T$ \$ 1,026,645.76
(Tamaño de la planta: unidad experimental; planta comercial pequeña⁺
(500,000 - 2,000.000 dls.); planta comercial grande
(más de 2,000.000 dls.))
- 11.- COSTO TOTAL DE LA PLANTA O INVERSION FIJA \$ 15,900,000

+ : Caso de estudio. Los porcentajes escogidos corresponden al promedio de los recomendados para esos casos.

B.- Estimación de costos de producción o manufactura.

Correspondiendo los costos de producción a todos aquellos que están involucrados directa - o indirectamente con el proceso de producción. A continuación presentamos un método detallado para estimar estos costos:

I.- COSTOS DE PLANTA.

a).- Materiales :	Costo unitario €/Kg.	kg/día	Costo/año.
<u>1.- Materias primas.</u>			
Dimetildiclorosilano	25	25,283	145,377,250
<u>2.- Productos Químicos auxiliares y catalizadores.</u>			
Hexametildisiloxano	80	8.67	160,000
Hidróxido de Potasio	8.60	0.13	258
<u>2a.- Crédito por subproductos.</u>			
HCl al 35.3%	0.80	40,138	7,385,392
Aceite residual	40	5,800	53,360,000
COSTO NETO DE LAS MATERIAS PRIMAS.			84,792,116

3.- Servicios.

	Unidad	Cantidad/día	Costo uni- tario, \$	Costo/año
Vapor	ton	3.436	50	39,521
Electricidad	kWh	3279.16	0.25	188,551.75
Agua de proceso y enfriamiento- (agua de pozo)	m ³	1054.45	0.30	72,757.17

4 - Materiales para mantenimiento. 0.15 c_i 481,674.75

5.- Refacciones de operación. 0.15 c_i 481,674.75

COSTO TOTAL DE MATERIALES (INCLUYENDO MAT. PRIMAS) . . . \$ 86,056,000

b).- Mano de obra :

1.- Directa de operación.

Empleados	Nº.	Función	Salario diario por empleado.	Costo total /año.
Obrero	2	Hidrólisis	\$ 80	172,800
"	1	Neutralización	80	86,400
"	1	Destilación	80	86,400
"	1	Polimerización	80	86,400
"	1	Envasado	80	86,400
"	1	Relvo	80	86,400
Subtotal			\$	604,800

2.- Supervisión de operación.

Empleados	No.	Función	Salario diario por empleado	Costo total por año
Ing. Químico	1	Supervisor	\$ 233.34	84,000

3.- Directa de Mantenimiento.

Obrero (1er. T.)	2	Mantenimiento	30,00	57,600
Obrero (2do. T.)	1	"	85,00	30,600
Obrero (3er. T.)	1	"	90,00	32,400

Subtotal \$ 120,600

4.- Supervisión de Mantenimiento .

Ing. Mecánico	1	Supervisor	266.66	96,000
---------------	---	------------	--------	--------

5.- Prestaciones, gratificaciones, tiempo extra, seguro social, INFONAVIT, seguros personales : Se considerará como el 22.5% de la suma de los puntos anteriores de este inciso 203,715

COSTO TOTAL DE MANO DE OBRA 1,109,115.0

c).- Gastos general (overhead de la planta)

1.- Administración a nivel de planta 504,000

Personal	\$/mes	\$/año
Gerente de planta	20,000	240,000
Secretaria	4,000	48,000
Gerente de producción	15,000	180,000
Secretaria	3,000	36,000

2.- Mano de obra indirecta 276,900

Incluye sueldos de personal de laboratorio.

Personal	\$/mes	\$/año
Químico	5,000	60,000
Auxiliar	3,000	36,000

Además se considerará aquí el 150% sobre el inciso b3.) para materiales de mantenimiento de los talleres de carpintería, mecánico, embarque

3.- Compras y almacen \$ /año
278,400

Personal	\$/mes	\$/año
Gerente de compras	3,000	36,000
Secretaria	3,000	36,000
Almacenista	5,000	60,000
3 obreros para almacen	7,200	86,400

4.- Personal y Relaciones Industriales a nivel de planta 132,000

Personal	\$/mes	\$/año
Gerente de personal	8,000	96,000
Secretaria	3,000	36,000

5.- Inspección y seguridad 162,000

Personal	\$/mes	\$/año
3 Supervisores.		
(1er. Turno)	4,000	48,000
(2do. Turno)	4,500	54,000
(3er. Turno)	5,000	60,000

6.- Choferes y movimiento de carga y descarga 72,000

Debido a que se considera que la planta estará localizada en una zona industrial periférica al D.F., no existen gastos por movimiento de ferrocarril, erogándose exclusivamente lo referente a sueldos de choferes. (2 choferes con sueldo de \$ 3,000 \$/mes cada uno.)

					\$/año
7.-	Contabilidad a nivel de planta				98,000
	Personal		\$/mes	\$/año	
	Contador Público		6,000	72,000	
	Contador Privado		3,000	36,000	
8.-	Comunicaciones				66,000
	Estimación de la renta y operación		\$/mes	\$/año	
	de los aparatos telefonicos.		2,500	30,000	
	Telefonista		3,000	36,000	
9.-	Vigilancia y veladores				216,000
	Turno ,	Personal	No./Turno	\$/mes	\$/año
	1o.	Policía	2	2,500	60,000
	2o.	"	2	3,000	72,000
	3o.	"	2	3,500	84,000
10.-	Enfermería				228,000
	Personal	Turno	\$/mes	\$/año	
	Médico		10,000	120,000	
	Enfermera	1o.	2,500	30,000	
	Enfermera	2o.	3,000	36,000	
	Enfermera	3o.	3,500	42,000	
11.-	Servicio de comedor, cafetería				169,000
	Estimado para 80 personas a razón de 6 \$/comida y dos empleados para el servicio.				
12.-	Actividades deportivas				50,000
13.-	Contribuciones locales y membrecías.				100,000
14.-	Primas de seguros de la planta 0.01 c _i				32,111.65
15.-	Efluentes industriales				- 0 -
TOTAL DE GASTOS GENERALES					\$ 2,384,000

d).- Depreciación y Amortización Real.

Depreciación

Valor de adquisición del equipo ($c_i + A2 + A3 + A5 + A6$)	: \$ 8,339,000
Valor de adquisición de edificios ($A8 + A4 + A10$)	\$ 6,033,000
Valor de Rescate .	- 0 -
Vida útil de equipo y maquinaria	11 años
Vida útil de edificios	20 años

El método del porcentaje fijo para determinar la depreciación (ya que es uno de los cargos fijos mayores en los costos totales del producto) es el mejor, ya que así las reservas para sustitución del equipo crecen rápidamente al principio, dando una rápida recuperación del capital de inversión fija, aunque los impuestos y las utilidades se mantienen a un nivel parejo a lo largo de toda la vida del proceso, ya que los precios suelen disminuir en los años subsiguientes. Con este sistema, el costo de los productos será mayor durante los primeros tres a cinco años, y en los subsiguientes será menor que el resultante de considerar el precio por medio de un método de extrapolación rectilínea.

Este método (porcentaje fijo) sólo se aplica con una autorización especial de la Secretaría de Hacienda y Crédito Público, por lo que lo normal en el medio mexicano sean las depreciaciones calculadas por el método de la línea-recta, que consiste en :

$$D = \frac{P - L}{n}$$

donde : D = valor de la depreciación anual

P = valor de adquisición del equipo

L = valor de rescate del equipo

n = número de años de vida útil del equipo

Actualmente, en el caso de equipo de proceso, se permite depreciar al 5% anual durante 10 años y el resto en el último año.

Para equipo
D = \$ 751,000

Para edificios
D = \$ 302,000

En las gráficas adjuntas se muestran los valores acumulados para equipo y edificios.

Amortización .

Se amortizará lo correspondiente a gastos preoperativos y cargos diferidos, los cuales están formados por los siguientes conceptos :

Gastos de organización.

Gastos de instalación.

Gastos de Ingeniería, proyectos e investigación de mercados.

Costos directos e indirectos de arranque

Gastos preoperativos

Gastos financieros del período preoperativo.

Comisiones pagadas en colocación de acciones.

Estos renglones se estiman como un 5% de la inversión total, más lo referente a contingencias de la inversión fija lo cual nos da una amortización anual de \$ 311,998.43. Así mismo, la tasa de amortización de los gastos anteriores se determinó, de acuerdo con lo que marca la Ley Fiscal en vigor, correspondiendo al 5% anual.

COSTO TOTAL DE DEPRECIACION Y AMORTIZACION 1,365,000

e).- Costo de distribución.

1.- Empaques : 10,000 tambores al año con un costo de \$ 120 por tambor con capacidad de 200 Kgs.

2.- Fletes : No existen costos por este concepto ya que la política de la empresa es LAB nuestra planta.

COSTO TOTAL DE DISTRIBUCION 1,200,000

II.- GASTOS DE MERCADEO.

a).- Directos.

1.- Salarios y comisiones de vendedores.

Personal	No.	\$/mes	\$/año
Vendedor	2	5,000	120,000

2.- Publicidad y literatura promocional.

No existe publicidad por ser un producto industrial.

Se estiman \$ 5,000.00 por año por concepto de folletos como literatura promocional.

3.- Servicio técnico de ventas.

Un Ingeniero Químico con un sueldo mensual de \$ 10,000.

4.- Gastos involucrados en muestrario de producto.

Se estiman \$ 5,000 por año.

b).- Indirectos

\$/año

1.- Supervisión de ventas.

Un Ingeniero Químico con sueldo mensual de \$ 10,000

2.- Gastos de representación, viáticos.

Se estima como \$ 7,000 al mes.

3.- Gastos en investigación de mercados.

Por ser el producto en estudio de gran aceptación en el mercado por sus múltiples usos, y por ser relativamente nuevo en México, se consideraron innecesarios estos gastos.

GASTOS TOTALES DE MERCADEO 430,000

III.- GASTOS ADMINISTRATIVOS 0.045 sobre ventas 6,750,000

a). Salarios y gastos de personal

b). Contabilidad y auditoría interna y externa.

c). Ingeniería central

d). Asesoría jurídica.

- e). Asociaciones, cuotas, etc.
- f). Relaciones públicas.
- g). Comunicaciones y tráfico.
- h). Central de compras.

	\$/año
IV.- INVESTIGACION, PLANEACION Y DESARROLLO . . . 0.01 s. ventas	1,500,000
a). Operaciones propias.	
b). Consultores externos.	
V.- GASTOS FINANCIEROS	7,050,000
Se piden \$ 47 MM que corresponden al 45.73 % de la inversión total, por lo que se estiman intereses anuales del 15 %.	
VI.- COSTO TOTAL DEL PRODUCTO	107,800,000
VII.- VENTAS NETAS	150,000,000
El precio por Kg. de este aceite ya está fijado por el mercado, oscilando alrededor de \$ 80. En base a los resultados obtenidos y como una forma de entrar al mercado se fijó el precio a \$ 75 por Kg. El impuesto sobre Ingresos mercantiles se cargará al cliente y por lo tanto no se descontará de las ventas.	
VIII.- UTILIDAD DE OPERACION	42,155,937.10
IX.- IMPUESTOS, SEGUROS Y PENSIONES . . 0.5 sobre VIII	21,077,968.55
X.- UTILIDAD NETA	21,077,968.55
XI.- COSTO NETO DE FABRICACION POR KG.	53.90
C.- <u>Estimación de la inversión total.</u>	
Los puntos que constituyen el capital de trabajo ⁽³⁾	
(parte inherente de la inversión total)	
1.- Inventario de materias primas: Tres meses de suministro al costo	22,119,682

3.- H.E. Wessel; Chemical Engineering, 50 (1), Pg. 171, (1953).

	\$/año
2.- Inventario de materia es en proceso : Dos semanas al costo del producto terminado .	4,690,429
3.- Inventario de productos : Un mes al costo del producto terminado	9,380,858
4.- Cuentas por cobrar : Tres meses al precio de venta	39,150,000
5.- Efectivo disponible para cubrir los gastos normales de salarios, materias primas y su ministros : Una semana al costo de venta.	3,262,500
CAPITAL DE TRABAJO	78,600,000
INVERSION TOTAL	94,500,000

D.- Gráfica del punto de equilibrio.

La representación gráfica de los costos, las ventas y las utilidades en función del nivel de producción de la operación de la planta nos dan una idea exacta de la mínima capacidad aceptable para que la empresa no trabaje con pérdidas, por lo tanto recurrimos a este tipo de gráficas para hacer nuestro análisis económico y mostrar gráficamente los valores calculados en puntos anteriores con respecto a la capacidad de la planta propuesta.

A continuación presentamos desglosados en costos fijos y variables- el costo de manufactura :

COSTOS FIJOS	PUNTO DE REFERENCIA	\$/año
Materiales para mantenimiento	I a) 4	481,674.75
Mano de obra	I b)	1,109,115.00
Gastos generales.	$\frac{1}{2}$ I c)	1,192,000.00
Depreciación y amortización	I d)	1,365,000.00

COSTOS FIJOS	PUNTO DE REFERENCIA	₡/año
Gastos administrativos	III	6,750,000.00
Investigación, planeación y desarrollo	IV	1,500,000.00
Gastos financieros.	V	7,050,000.00
TOTAL DE COSTOS FIJOS.		19,448,000.00
COSTOS VARIABLES		
Materiales	I a) 1,2	84,792,116.00
Servicios	I a) 3	300,829.92
Refacciones de operación	I a) 5	481,674.75
Gastos generales	½ I c)	1,192,000.00
Costos de distribución.	I e)	1,200,000.00
Gastos de mercadeo, directos e indirectos.	II	430,000.00
TOTAL DE COSTOS VARIABLES		88,396,000.00
COSTO DE MANUFACTURA		107,844,000.00

De la gráfica observamos que el proceso propuesto a plena capacidad de producción, reditúa altos intereses con un riesgo mínimo, ya que el punto de equilibrio se localiza al 31.66 % de la capacidad propuesta.

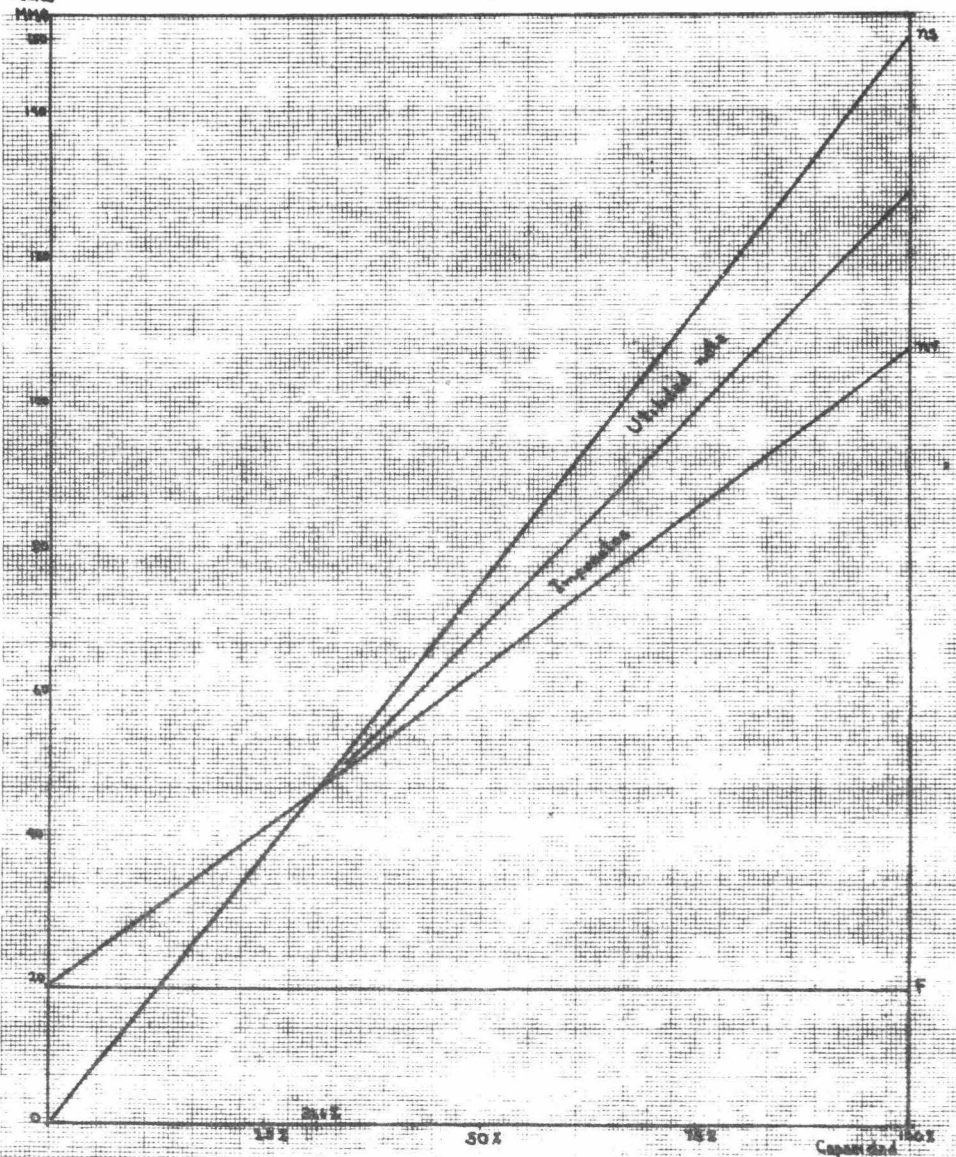
E.- Determinación de la rentabilidad del proceso.

El rendimiento sobre la inversión corresponde a

$$R = \frac{\text{Utilidad neta}}{\text{Inversión total}} = 22\%$$

Asimismo, el margen neto de utilidad determinado por medio de la relación de utilidad neta a ventas nos da un rendimiento del 14%.

Costos
y
Ventas



Representación gráfica del Ed. de Resultados.

CONCLUSIONES .

- 1.-) El proceso es sencillo ya que comprende poco equipo (cuatro básicos) para un producto de gran demanda.
- 2.-) El equipo de proceso sugerido fácilmente es encontrado en México, siendo esto una ventaja en caso de averías.
- 3.-) El proceso descrito es ideal para el medio mexicano pues, por sus características, ocupa una gran cantidad de mano de obra, creando así fuentes de trabajo lo que repercute en forma positiva en la economía nacional.
- 4.-) Este es un proceso que prácticamente no produce desechos que contaminan el ambiente.
- 5.-) El precio propuesto del producto terminado es inferior al existente en el mercado, siendo esto una forma para entrar al mismo sin repercutir sensiblemente en la economía del proceso.
- 6.-) Como consecuencia de la demanda del producto, el punto de equilibrio de la empresa se encuentra aceptablemente por debajo del 35% de capacidad, lo que crea un gran margen de seguridad para la operación.
- 7.-) El rendimiento sobre la inversión obtenido es muy prometedor.

BIBLIOGRAFIA.

ARIES, R. S. y R.D. NEWTON: Chemical Engineering Cost Estimation; Mc Graw - Hill; N.Y.

Chemical Engineering; U.S.A.; Mc Graw - Hill.

Chemical Marketing Report; U.S.A.

HOUGEN, O.A., K.M. WATSON y R.A. RAGATZ; Chemical Process Principles; Tomo I; Wiley & Sons.

INSTITUTO MEXICANO DE COMERCIO EXTERIOR; Anuarios; México, D. F.

Journal of the American Chemical Society; U. S. A.

MC CABE, W.L. y J.C. SMITH; Unit Operations of Chemical Engineering; Mc Graw - Hill, N.Y.

NOLL, W.; Chemie und Technologie der Silicone; Verlag Chemie; Alemania.

PERRY, J.; Chemical Engineer's Handbook; 4a. Ed.; Mc Graw - Hill; N.Y.

SCHWEYER, H.E.; Process Engineering Economics; Mc Graw - Hill; N. Y.

THE PFAUDLER CO.; Pfaudler Bulletins; Rochester; U.S.A.

VILBRANDT, F.C. y C.E. DRYDEN; Chemical Engineering Plant Design; Mc Graw Hill; N.Y.