



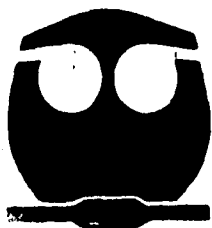
83
207

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**MONOMERO DE CLORURO DE VINILO Y
SU POLIMERO: PRODUCCION Y
TRANSFORMACION**

TESIS MANCOMUNADA
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N :
ANTONIO MARTIN MARTINEZ ARANO
FERNANDO RODRIGUEZ ESTRADA



MEXICO, D. F.

1986

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

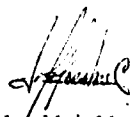
TESIS

COMPLETA

Jurado asignado:

Presidente: prof. Palacios Alquisira Joaquin
Vocal: prof. Guzmán de las Casas Carlos
Secretario: prof. Morales Cabrera Juan Mario
1er. Suplente: prof. Padilla Ramírez Amando José
2do. Suplente: prof. Uresti Maldonado Marco Antonio

Sitio donde se desarrolló el tema:
Facultad de Química, U.N.A.M.

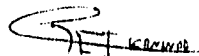


Aesor: I.Q. Juan Mario Morales Cabrera

Sustentantes:



Antonio Martin Martinez Arano



Fernando Rodriguez Estrada

Agradecimientos

ANTONIO MARTÍN MARTÍNEZ ARANO

• **A MIS PADRES**

Sra. Rocío Arano de Martínez.
Sr. R. Antonio Martínez Herrerías

Por el cariño y amor que me han brindado a lo largo de mi vida; la confianza que me han tenido, ... su apoyo, por la fortuna de estar en el seno de una familia tan hermosa. Gracias a ustedes he llegado donde estoy, ¡los amo!

• **A MIS HERMANOS:**

Sofía Guadalupe y Andrés.

Por su cariño, apoyo y amistad de hermanos.

• **A MIS ABUELITOS:**

Sofía Herrerías
Leoncio Arano
Bertha Suarez

Por su afecto y su amor.

• **A LA MEMORIA DE MI ABUELITO:**

Antonio Martínez Jiménez

• **A MIS AMIGOS:**

Óscar Andino
David Ramírez

Por la amistad que hemos llevado durante todos estos años.

Sandra Martínez Jurado

Por su cariño y amistad, y por haberme dado el impulso necesario en los momentos más difíciles.

• **A TODOS MIS FAMILIARES Y AMIGOS.**

A todos ellos **"GRACIAS"**

Agradecimientos.

FERNANDO RODRÍGUEZ ESTRADA

• **A MI MADRE:**

Sra. Eva Estrada Gutiérrez

Por la confianza y el cariño que me ha brindado a lo largo de todos estos años, y por el mejor regalo que he recibido "La vida"..., la manera en que me ha enseñado a superarme para lograr un futuro mejor.

• **A MIS HERMANOS:**

Juan Manuel, Francisco, Enrique y Leonardo

Por la paciencia y el apoyo que me brindan, con sus consejos y ejemplos; por la educación que me han dado a lo largo de la vida.

• **A LA FAMILIA MARTÍNEZ ARANO**

Por su amistad y el apoyo que me brindaron en el desarrollo de esta tesis.

• **A MIS AMIGOS:**

Jesús Padilla

José Antonio Castañeda

Por la amistad que nos une.

• **A LA GÜERA:**

Por su apoyo y confianza durante mis estudios.

• **A TODOS MIS FAMILIARES Y AMIGOS.**

A todos ellos **"GRACIAS"**

Agradecimientos.

- **A TODOS NUESTROS COMPAÑEROS Y AMIGOS DE LA FACULTAD DE QUÍMICA, EN ESPECIAL A:**

Ramón Montuy

Rafael Flores

Juan González

Por los momentos que pasamos a lo largo de la carrera y la lealtad que nos han brindado, esperando que esta amistad continúe durante nuestras vidas.

- **A NUESTROS SINODALES:**

Prof. Juan Mario Morales Cabrera

Prof. Joaquín Palacios Alquisira

Prof. Carlos Guzmán de las Casas

Por la valiosa y desinteresada ayuda que nos brindaron para la realización de esta tesis, por sus consejos, experiencias y conocimientos.

- **A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO Y A LA FACULTAD DE QUÍMICA.**

ÍNDICE.

INTRODUCCIÓN.	1
1 DESCRIPCIÓN DE LOS PRODUCTOS DE MONÓMERO DE CLORURO DE VINILO Y POLI(CLORURO DE VINILO)	2
1.1 Reseña histórica del cloruro de vinilo y su polímero	2
1.2 Generalidades del cloruro de vinilo	5
1.2.1 Propiedades físicas	6
1.2.2 Propiedades químicas	6
1.2.3 Toxicidad	7
1.2.4 Almacenamiento	7
1.3 Generalidades de el poli[cloruro de vinilo]	8
1.3.1 Propiedades físicas como resina	8
1.3.2 Morfología de las partículas de PVC	9
1.3.3 Peso molecular	9
1.3.4 Gravedad específica	10
1.3.5 Estabilidad térmica	10
1.3.6 Temperatura de fusión	10
1.3.7 Propiedades reológicas	11
1.3.8 Propiedades químicas	11
1.3.9 Propiedades eléctricas	12
2 PANORAMA DEL MERCADO DE VCM Y PVC.	13
2.1 Panorama internacional	13
2.1.1 Producción de VCM en los Estados Unidos	16
2.1.2 Plantas instaladas, en planeación o construcción de monómero de cloruro de vinilo	17
2.1.3 Capacidad instalada de PVC	18
2.1.4 Segmentación del consumo	21

2.1.5	Plantas instaladas, en planeación o construcción de PVC	21
2.2	Panorama nacional	23
2.2.1	Panorama nacional del VCM	24
2.2.2	Panorama nacional del PVC	31

3 DESCRIPCIÓN DE TECNOLOGÍAS PARA LA PRODUCCIÓN DEL MONÓMERO DE CLORURO DE VINILO. 49

3.1	Procesos de manufactura	49
3.2	Cloruro de vinilo a partir de nafta	49
3.3	Cloruro de vinilo a partir de etano	50
3.4	Cloruro de vinilo a partir de acetileno	50
3.5	Cloruro de vinilo a partir de etileno	52
3.5.1	Cloración directa	53
3.5.2	Oxicloración del etileno	54
3.5.3	Pirólisis	57
3.6	Aire u oxígeno para la producción de VCM	60
3.6.1	Aire u oxígeno en oxicloración	61
3.6.2	Oxicloración de lecho fluidizado	62
3.6.3	Oxicloración de lecho fijo	62
3.7	Desventajas de usar oxígeno	62
3.8	Economía comparativa del aire contra el oxígeno	62
3.9	Conversión a operación con oxígeno	63
3.10	Procesos comerciales	63
3.10.1	Proceso Monsanto Co.	64
3.10.2	Proceso B.F. Goodrich Chemical Co.	66
3.10.3	Proceso PPG Industries, Inc.	68
3.10.4	Proceso Rhône-Poulenc	70
3.10.5	Proceso Stauffer	72
3.10.6	Proceso Toyo Soda Manufacturing Co.	74
3.10.7	Proceso Fluor Co., LTD.	76
3.10.8	Proceso Kureha Chemical Industry Co.	78
3.10.9	Proceso Ethyl Corp.'S	80

3.10.10	Proceso Mitsui Toatsu	81
3.10.11	Proceso Naugatuck	83
3.10.12	Proceso Pechiney-Saint-Gobain	84
3.10.13	Proceso Scientific Desing	86
3.10.14	Proceso Shell	87
3.10.15	Proceso The Lummus Co. (Transeat)	89
3.10.16	Proceso European Vinyls Co. (Americas), Inc.	91
3.10.17	Proceso The Geon Co	93
3.11	Ventajas y desventajas de los diferentes procesos de VCM.....	95
4	DESCRIPCIÓN DE TECNOLOGÍAS PARA LA OBTENCIÓN DE POLI[CLORURO DE VINILO] (PVC).	100
4.1	Producción del PVC	100
4.1.1	Proceso de suspensión	102
4.1.2	Proceso de emulsión	106
4.1.3	Proceso de masa	107
4.1.4	Proceso de solución	109
4.2	Clasificación de las resinas de PVC	110
4.3	Procesos comerciales	111
4.3.1	Proceso Ato Chimie	112
4.3.2	Proceso Rhône-Poulenc S.A.	113
4.3.3	Proceso Atochem	114
4.3.4	Proceso Geon Co.	116
4.3.5	Proceso European Vinyls Co. (Americas), Inc	117
4.3.6	Proceso European Vinyls Co. (Americas), Inc.	119
4.3.7	Proceso Lonza Ltd	120
4.3.8	Proceso Mitsui Toatsu Chemicals Inc	121
4.3.9	Proceso Pechiney-Saint-Gobain	122
4.3.10	Proceso Hoechst Ag	123
4.4	Comparación de los diferentes procesos de PVC	125
4.4.1	Procesos por suspensión	125
4.4.2	Procesos por masa	126
4.4.3	Procesos por emulsión	126

5 FORMULACIÓN Y EQUIPO PARA FORMULAR PVC. 127

5.1	Formulación del compuesto de PVC	127
5.1.1	Resinas	128
5.1.2	Estabilizadores y coestabilizadores	130
5.1.3	Lubricantes	131
5.1.4	Plastificantes	132
5.1.5	Cargas	133
5.1.6	Pigmentos	134
5.1.7	Modificadores de flujo	135
5.1.8	Modificadores de impacto	135
5.1.9	Estabilizadores a la luz	136
5.1.10	Retardantes de flama	137
5.1.11	Antioxidantes	137
5.1.12	Agentes antiestáticos	138
5.1.13	Espumantes	139
5.1.14	Modificadores de viscosidad	140
5.1.15	Agentes deslizantes	140
5.1.16	Agentes de acoplamiento	140
5.1.17	Agentes de entrecruzamiento	141
5.1.18	Agentes antibloqueo	141
5.1.19	Desactivadores de metales	141
5.1.20	Fungicidas	142
5.1.21	Supresores de humo	142
5.1.22	Blanqueadores ópticos	142
5.1.23	Aromatizantes	143
5.2	Secuencias en la operación de mezclas secas. ..	143
5.3	Equipo utilizado para elaborar formulaciones	144
5.3.1	Mezcladora de polvos secos	145
5.3.1.1	Mezcladoras de baja velocidad	145
5.3.1.2	Mezcladoras de alta velocidad	146
5.3.1.3	Recomendaciones en operación de mezcladoras de polvo seco	149

5.3.1.4	Equipos de enfriamiento.....	149
5.3.2	Mezcladoras de plastisoles.....	150
5.3.2.1	De alta velocidad.....	150
5.3.2.2	Planetarios de baja velocidad.....	151
5.3.2.3	Nauta.....	152
5.3.2.4	Molinos de tres rodillos.....	152
5.3.2.5	Guía de mezclado para plastisoles.....	152
5.3.2.6	Guía de mezclado de los organosoles.....	153
5.3.2.7	Recomendaciones en operaciones de mezcladoras de plastisoles u organosoles.....	153
6	TRANSFORMACIÓN Y APLICACIONES DEL PVC.	154
6.1	Extrusión.....	154
6.2	Inyección.....	155
6.2.1	Características de maquinaria.....	155
6.2.2	Moldeo.....	159
6.2.3	Empleo de regranulado.....	161
6.2.4	Diseño de molde.....	161
6.3	Soplado.....	163
6.3.1	Convencional (por inyección).....	164
6.3.2	Con biorientación.....	165
6.4	Compresión.....	166
6.5	Calandreo o calandria.....	166
6.6	Termoformado.....	168
6.6.1	En negativo.....	168
6.6.2	En positivo.....	169
6.7	Lecho fluidizado.....	169
6.8	Sinterizado.....	169
6.9	Rotomoldeo.....	169
6.10	Vaciado o colado.....	170
6.11	Inmersión.....	170
6.11.1	En Caliente.....	170
6.11.2	En frío.....	171

6.12	Aspersión.....	171
6.13	Recubrimiento por cuchillas	171
6.14	Aplicaciones del PVC.....	172
6.14.1	Clasificación de la resina.....	172
6.14.2	Segmento rígido.....	173
6.14.3	Segmento flexible.....	173
6.14.4	Segmento emulsión.....	173
6.14.5	Aplicaciones de acuerdo al proceso de transformación.....	174
7	MEDIDAS AMBIENTALES PARA EL VCM Y PVC.	176
7.1	Cambios en los procesos del VCM como resultado de las regulaciones del aire y el medio ambiente.....	176
7.2	Procesos de control en una planta de VCM.....	177
7.2.1	Reciclado de subproductos para líquidos clorados.....	179
7.2.2	Proceso económico de Stauffer.....	179
7.3	Incineración del VCM.....	180
7.4	Balance ecológico y análisis del ciclo de vida del PVC.....	181
7.5	Factores que afectan al reciclado del PVC.....	182
7.6	Opciones de tratamiento para los desechos del PVC.....	184
7.6.1	Reducción de la fuente/Productos prohibidos y reuso de envases.....	184
7.6.2	Reciclado de plásticos vinílicos.....	184
7.6.3	Reciclado químico.....	186
7.6.4	Incineración.....	188
7.6.5	Lechos de carbón activado.....	189
7.7	Sistema de codificación para envases plásticos.....	190
7.8	Volumen de desperdicios de PVC.....	191
7.9	Emisiones atmosféricas en el área de trabajo.....	192
7.9.1	Ajustes de cantidad reportable.....	194

CONCLUSIONES.	195
APÉNDICE DE SIGLAS	197
BIBLIOGRAFÍA.	199

INTRODUCCIÓN.

En la actualidad el mundo del plástico forma parte importante en el desarrollo de la sociedad, siendo uno de los más utilizados el PVC. Debido a la importancia de este plástico en el mundo, es necesario conocer la transformación que se lleva a cabo en la materia prima, para llevar este producto a la sociedad en sus diferentes aplicaciones.

La presente tesis pretende dar a conocer la gran importancia que tiene la cadena de producción del PVC, mediante la información técnica existente de las diversas fuentes de información, partiendo del monómero de cloruro de vinilo, así como las aplicaciones que este producto plástico tiene en la actualidad.

Inicialmente se plantea el desarrollo histórico que ha tenido el monómero y su polímero a nivel internacional y nacional.

La creciente demanda de un producto implica el desarrollo de nuevas tecnologías para lograr que la producción se satisfaga. Se realiza un análisis de la demanda del mercado tanto de la producción nacional como internacional.

La relación que tiene el cloruro de vinilo con la producción del PVC, está sujeta a la gran demanda de este último. El desarrollo de la tecnología existente para la producción del cloruro de vinilo depende del desarrollo del mercado del PVC. Es por eso que se presenta la descripción de las diversas tecnologías existentes para la producción del monómero de cloruro de vinilo y del PVC.

Para poder utilizar el PVC, es necesario llevar a cabo una formulación adecuada de este producto, realizando esta formulación de acuerdo al producto deseado y la utilidad que se pretende dar a este.

El PVC es tan versátil que se presentan diferentes técnicas de transformación, las cuales demuestran todas las aplicaciones que se derivan de este producto.

La presencia del cloro en estos compuestos implica tomar medidas ambientales para evitar las emisiones contaminantes y controlar los desechos plásticos, y así lograr que una planta cumpla con las normas establecidas para evitar una excesiva contaminación.

El PVC como producto no es biodegradable, pero tiene la ventaja de que es posible reciclar los desechos de sus productos y derivados; se presentan algunas innovaciones tecnológicas y alternativas para el tratamiento de las emisiones contaminantes en las plantas de VCM y mecanismos para reciclar los desechos de PVC.

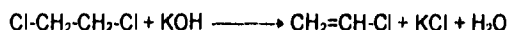
Se pretende que esta tesis sirva para mostrar la gran diversidad de usos y aplicaciones que tiene el PVC en la actualidad, así como también los pasos a seguir para poder llevar este producto a un mercado final, pasando desde la obtención de la materia prima hasta la transformación de la resina como tal.

Esperamos que este trabajo despierte el interés en los procesos de transformación que existen en la industria química y, que sea de utilidad para las futuras generaciones como un apoyo en el desarrollo de nuevos trabajos de investigación bibliográfica, también que este trabajo ayude a los estudiantes como medio de consulta en su formación profesional.

1.- DESCRIPCIÓN DE LOS PRODUCTOS DE MONÓMERO DE CLORURO DE VINILO Y POLI(CLORURO DE VINILO).^(ref.1-8)

1.1 *Reseña histórica del cloruro de vinilo y su polímero.*

El monómero cloruro de vinilo se obtuvo por primera vez en el año de 1835, por el francés Regnault, por el método de síntesis, al tratar dicloro etileno con una solución alcohólica de hidróxido de potasio, mediante la siguiente reacción química:



En 1872, Bauman logró la polimerización del monómero, al poner a la luz del sol un tubo de vidrio sellado, conteniendo cloruro de vinilo descubriendo la formulación de un precipitado o polvo blanco que no era afectado por una amplia gama de solventes.

Después de 40 años de inactividad se dio una sobre capacidad en Europa de la producción de carburo de calcio. El potencial del acetileno como gas iluminante, había sido sobre estimado y esto había originado la construcción de muchas plantas de carburo, lo que propició una baja en el precio durante la primera parte del siglo XX. La situación fue particularmente aguda en Alemania y fue ahí donde se desarrolló un intenso programa para investigar los posibles usos químicos del acetileno.

En 1912, el químico alemán F. Klatte obtuvo el cloruro de vinilo partiendo de la reacción de cloruro de hidrógeno gaseoso y el acetileno en presencia del cloruro mercurio como catalizador, patentando el procedimiento en 1913. Al mismo tiempo el químico Ostromislensky en Rusia, llevaba a cabo trabajos sobre los haluros de vinilo. El polibromuro de vinilo (PVB) fue estudiado como posible intermediario para producir hule sintético, por deshidrobrominación con potasa alcohólica y acuosa. Cinco años después Klatte y Rollet publicaron que habían obtenido el PVC usando peróxidos como catalizadores en vez de la catálisis por la luz solar Plausen descubrió que se formaba directamente un polímero cuando se calentaban a presión, acetileno seco y cloruro de hidrógeno de 120°C a 150°C.

Waldo Semon, en 1920, al calentar el PVC con tritolil fosfato a 150 °C obtuvo la formación de masas tipo caucho que permanecían homogéneas a temperatura ambiente, iniciándose así la comercialización del PVC.

En 1927 la Unión Carbón Carbide Chemicals, produjo el primer copolímero acetato de cloruro de polivinilo que, perfeccionado en los siguientes años, empezó a fabricarse en forma industrial en el año de 1933.

En el periodo 1931---1933 Waldo Semon, al encontrar que el PVC también se disuelve en solventes tales como ftalato de dibutilo, el fosfato de tricresilo y el éter orto-dinitrofenílico, amplió sus patentes, para predecir muchos de los actuales usos del PVC plastificado.⁽⁵⁾

La obtención industrial en gran escala del monómero de cloruro de vinilo (VCM), se llevó a cabo en la década de los 30's. El incipiente pero interesante mercado así iniciado hace que tanto en Europa como en Estados Unidos, se despierte la necesidad de diseñar y montar plantas que

polimerizan el VCM. El desarrollo industrial corrió paralelamente en Alemania y en los Estados Unidos, siendo en la primera época el producto alemán mucho mejor que el norteamericano, pero después de la segunda guerra mundial la producción del VCM en los Estados Unidos tuvo un desarrollo extraordinario y desde entonces tienen el primer lugar en la producción mundial del monómero y del cloruro de polivinilo.

En 1931, Imperial Chemical Industries (ICI) en Inglaterra, empezó sus investigaciones dentro de los procesos de manufactura de cloruro de vinilo y sus métodos de polimerización. En Estados Unidos, la producción empezó al final de 1930, B.F. Goodrich con General Electric. desarrollo PVC plastificado, como un aislante eléctrico para cables y alambres⁽⁵⁾

En el Reino Unido, ICI había continuado con sus desarrollos en la construcción de una planta polimerizadora de 85 toneladas por año, la cual comienza a operar a finales de 1940. En 1942, esta planta fue seguida por una planta de producción con capacidad de 450 toneladas al año.

En Europa, las primeras plantas de PVC habían usado la técnica de emulsión para la polimerización del monómero, siguiendo la práctica general de hule sintético. La polimerización en suspensión fue iniciada por las primeras plantas americanas, pero no fue adoptada en el Reino Unido sino hasta 1943 por la compañía Distillers.

La manufactura del copolímero acetato de cloruro de polivinilo fue iniciada en los Estados Unidos por la Unión Carbide, usando el proceso de solución.

Justo en los albores de la segunda guerra mundial y debido al bloqueo japonés de las plantaciones de hule en Java Sumatra y al peligro de submarinos alemanes en el Atlántico, que aislaron a los Estados Unidos del "Hevea Brasiliensis" se impulsa enormemente la polimerización del PVC y, su compuesto plastificado y rígido para hacer artículos de guerra y domésticos, en sustitución a los del hule.

En la década de los 50's el etileno alcanza su plenitud, permitiendo desarrollar procesos comerciales a partir de este compuesto y cloro, para la obtención del VCM; utilizando la cloración directa de etileno para producir 1,2-dicloroetano (EDC), seguido por la pirólisis del EDC para producir el monómero con cloruro de hidrógeno (HCl) como subproducto.

El VCM comenzó a utilizarse en México en el año de 1954, para polimerizarlo y obtener resinas. El PVC se empezó a comercializar en México en el año de 1947 y se les daban diversos usos. En el año de 1953 y 1955 se instalaron las primeras plantas productoras de esta resina y una vez que las plantas de polimerización del VCM se instalaron en México los usos del polímero se intensificaron, inicialmente se emplearon en forma de película, la cual, se grababa y se estampaba. La industria productora de la resina de PVC ha sido capaz de satisfacer adecuadamente la demanda nacional, a pesar de las amplias variaciones en el crecimiento del mercado.⁽⁶⁾

A continuación se presenta una semblanza del desarrollo que ha tenido cada una de las empresas productoras de PVC en México que nos pueden proporcionar una idea del desarrollo de esta resina.⁽⁵⁾

1) Empresa Mexicana, inició sus actividades bajo la denominación social de plásticos Omega S.A. en el año de 1962 produciendo compuestos para la elaboración de discos fonográficos y calzado de plástico. En el año de 1965 se obtuvo el permiso petroquímico para la producción de 3,000 ton/año de resinas de PVC (homopolímero y copolímero).

En base a su crecimiento, en 1981 se logró un nuevo permiso para aumentar su capacidad de producción a 13,000 ton /año. Por lo tanto, se empezó a elaborar el proyecto de construcción de la planta que se ubicaría en el puerto industrial de Altamira Tamaulipas, cuya ejecución se llevó a cabo mediante tecnología, supervisión, mano de obra y recursos propios.

En 1984 la planta de resinas de PVC se separó de "Plásticos Omega S.A." con la razón social "Altaresia S.A. de C.V."

Para el año de 1985 se logró una producción de 6,000 ton./año, y se continúa desarrollando su capacidad para alcanzar la cifra otorgada a través del permiso en cuestión durante el año de 1987.

Siguiendo con sus planes de expansión, en agosto de 1988 se obtuvo permiso petroquímico de la comisión petroquímica mexicana, para producir 40,000 ton/año de resinas de PVC en una nueva planta situada en la ciudad de Chetumal Quintana Roo, producción que se destinará primordialmente a los mercados internacionales.

2) En 1968 "Grupo Primex" denominada en ese entonces "Promociones Industriales Mexicanas" inauguró su primera unidad en la ciudad de Puebla, con una capacidad inicial de producción de 9,000 ton m/año. Su rápido y notable crecimiento se ve reflejado en la capacidad actual de esa planta: 40,000 ton m/año, con una expansión programada de 50,000 ton/año. Adicionalmente en 1986, tuvo en Puebla una capacidad de producción de 20,000 ton de compuestos rígidos.

En 1983 se inicia una época de consolidación de Grupo Primex con la puesta en marcha de una segunda unidad en el puerto industrial de Altamira Tamaulipas. En una superficie de 32 hectáreas Grupo Primex ha constituido un complejo petroquímico para el abastecimiento al mercado nacional e internacional de resinas de PVC y otros productos de integración utilizando la tecnología más avanzada, consiste en reactores de polimerización de alta capacidad y sistemas computarizados. La capacidad actual de esta planta es de 75,000 ton./año de resinas de PVC, adicionalmente en el complejo están en funcionamiento 30,000 ton anuales de anhídrido ftálico y en 1987 se puso en marcha otra planta con capacidad de 30,000 ton/año de plastificantes.

En 1986, "Lugaton" empresa filial de Primex, desde 1971, fabricantes de compuestos flexibles y plastificantes se fusiona con esta y amplía su capacidad de suministro de compuestos vinílicos plastificados y plastificantes a 35,000 ton/año.

En la actualidad Grupo Primex es una empresa mexicana dedicada a la fabricación de productos petroquímicos con mayor grado de integración en materia relacionada con el PVC y sus derivados.

La gama de producción de la empresa incluye: resinas de PVC (homopolímero y copolímero), compuesto de PVC rígido y flexible, plastificantes y anhídrido ftálico.

3) Polycyd S.A. de C.V. es la empresa pionera en México en la producción de PVC. En 1953 la B.F. Goodrich Co. uno de los principales productores mundiales de PVC, se asoció con la compañía huleña Euzkadi S.A. para formar la compañía Geon de México S.A.. Esta empresa inició

su producción en 1954 en la planta ubicada en la Presa Estado de México, con una capacidad de 1,500 ton./año.

En 1962 la empresa incrementó su producción a 9,100 ton./año y en 1971 produjo más de 17,000 ton. En 1988 el grupo Cydsa de Monterrey compró la participación total de Euzkadi y reestructuró la compañía, quedando como accionista mayoritario y cambiando el nombre de la empresa a Policyd S.A.

En 1980 la capacidad instalada en la Presa llegó a 40,000 ton./año. En ese año se construía una nueva planta en Altamira Tamaulipas con capacidad nominal de 72,000 ton./año. Esta nueva planta inició su producción en octubre de 1981. El exceso de capacidad instalada permitió a Policyd iniciar las exportaciones de sus productos en 1982.

En noviembre de 1988 el Grupo Cydsa adquirió el 40% de las acciones de Policyd que pertenecían a la B.F. Goodrich, por lo que Policyd S.A. de C.V. se convierte en empresa 100% mexicana operando bajo la licencia tecnológica de la B.F. Goodrich.

4) Polímeros Cooperativo Empresarial S.A. de C.V. inició operaciones en el año de 1971 en sus instalaciones de Moyotzingo Puebla con la fabricación de PVC por medio del proceso de polimerización conocido como PVC masa con una capacidad de 20 000 ton/año.

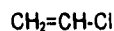
La empresa está constituida por la asociación de capitales de México, Francia y Alemania, siendo la firma francesa Pechiney-Saint Gobain la que desarrolló el proceso a fines de los años 40, teniendo como principales características la polimerización de cloruro de vinilo en ausencia de agua y de agentes de suspensión, y así Polímeros de México se convirtió en la primera y única empresa en nuestro país que cuenta con la tecnología de PVC masa.

En 1974 se inicia la producción de compuestos de PVC, tanto rígidos como flexibles y en el año de 1978 se incrementa la capacidad de polimerización hasta 30,000 ton./año. En 1984 se invierte nuevamente para así duplicar la capacidad de fabricación de compuestos de PVC a 10,000 ton./año.

En diciembre de 1986, adquirió la planta de PVC de Tlaxcala que anteriormente pertenecía a Industrias Resistol (Monsanto Mexicana) y con ello aumento su capacidad de producir otros tipos de resinas de PVC producido por los procesos de suspensión y emulsión, en 20,000 y 10,000 ton./año respectivamente.¹⁵⁾

1.2 Generalidades del cloruro de vinilo.

El cloruro de vinilo (VCM), es un gas incoloro a temperatura y presión ordinarias de olor dulce y no higroscópico teniendo la siguiente fórmula química:



Conocido como cloruro de eteno.

Se convierte en líquido al incrementar la presión, de olor etéreo es ligeramente soluble en agua y soluble en alcohol y éter etílico a temperatura ambiente es inflamable, siendo su punto de ignición -72 °C y su temperatura de auto inflamación de 472 °C.¹¹⁾

Se utiliza en las síntesis orgánicas y principalmente en la obtención del PVC.

1.2.1 Propiedades físicas.

Es un gas incoloro a temperatura ambiente de olor dulce y agradable, inflamable, tóxico, forma mezclas explosivas con el aire, soluble en la mayoría de los líquidos orgánicos como por ejemplo hidrocarburos, aceites alcohol y otros hidrocarburos clorados. Poco soluble en agua. No presenta licuación.⁽¹⁾⁽⁴⁾

Propiedad	Unidad
Punto de ignición (al aire)	-72 °C
Color	incoloro
Olor	etéreo
Peso molecular	62.5 g/mol
Punto de fusión	-153.7°C
Punto de ebullición	-13.8 °C
Temperatura crítica	156.4 °C
Presión crítica	55.3 atm.
Volumen crítico	3.91 m ³ /kg.
Densidad crítica	369.7 kg/m ³
Compresibilidad crítica	0.264
Viscosidad crítica	0.0273 cps
Calor de formación	-120 kcal/mol
Calor de combustión	-381.15 kcal/mol
Calor latente de fusión	18.3 kcal/kg.
Calor latente de vaporización	87.5 Kcal/kg.
Densidad del líquido	982.9/20°C kg/m ³
Densidad del vapor	2.94 kg/m ³
Solubilidad del agua en	0.109g/Kg 20°C
Calor específico del líquido	0.38/20°C
Calor específico del vapor	0.205/25°C
Temperatura de autoinflamación	472 °C

1.2.2 Propiedades químicas.

En marcado contraste con el comportamiento del cloruro de alilo, el cloruro de vinilo es inerte en sus reacciones, un átomo de halógeno unido directamente a un carbono etilénico tiene una reactividad menor que el halógeno correspondiente al haluro del alcohol saturado, por ejemplo VCM comparado con el cloruro de etilo, como regla general se puede afirmar que los átomos de halógenos pierden actividad cuando están unidos a carbonos portadores de enlaces etilénicos; el carácter inerte del átomo de Cl en el VCM se debe a la resonancia que implica la estructura polarizada como consecuencia del efecto de resonancia. El cloruro está sujeto al carbono que tiene una ligadura con cierto carácter de doble enlace y que es por lo tanto más conya que el enlace normal C-Cl y menos reactivo.⁽²⁾⁽³⁾

El cloruro de vinilo tiene disposición para hacer reacciones de polimerización también reacciones de adición con Cl y HCl, formando 1,2 tricloroetano y el 1,2 dicloroetano respectivamente, estas reacciones son normalmente iónicas.⁽¹⁾

Si el Oxígeno y el agua son incluidos, el cloruro de vinilo puro es muy estable.

La presencia del oxígeno y agua es usualmente indeseable ya que puede permitir la autopolimerización del monómero y la corrosión del envase que lo contiene, el peróxido de VCM puede ser hidrolizado con HCl, el cual ataca al fierro, metales y aleaciones. La producción de iones férricos puede catalizar la reacción de polimerización exotérmica y, en casos extremos producir un proceso incontrolable en el envase que lo contiene.

Por esta razón, los inhibidores como la hidroquinona los cuales capturan radicales libres son adicionados cuando el VCM tiene exceso de aire; los productos de la combustión son CO₂, HCl y H₂O. cuando la combustión es deficiente en oxígeno puede formarse fosgeno.

El VCM es producido a altas temperaturas, cerca de 450 °C. Abajo de esta temperatura puede ocurrir una descomposición del acetileno y HCl formándose pequeñas cantidades de 2 cloro- 1,3- butadieno.

Finalmente es posible adicionar un anión vinílico a numerosos compuestos orgánicos por la preparación del cloruro de vinilmagnesio (Reactivo de Grignard).

1.2.3 Toxicidad.

El VCM es nocivo a una concentración mayor de 500 p.p.m., puede llegar a causar la muerte ya que se entra en un estado de narcosis, es un agente cancerígeno, en contacto con la piel provoca irritación, en caso de tener contacto con la piel hay que utilizar gasas esterilizadas y si hubiera inflamación las gasas deberán estar vaselinizadas.

Al tener contacto con los ojos provoca irritación que puede causar daños, hasta ceguera, hay que lavarse bien con agua durante 15 minutos. Si ha sido inhalado este tiene efecto anestésico sobre el organismo, los síntomas son: somnolencia, entorpecimiento de los reflejos, visión borrosa, sensación de entumecimiento en pies y manos, y marcha tambaleante, si la inhalación ha sido prolongada provoca una anestesia profunda; hay que colocar al individuo en forma horizontal con la cabeza un poco baja hacia a un lado y sin almohada. Si la respiración ha cesado aplicar respiración artificial.^{(1), (3)}

1.2.4 Almacenamiento.

El almacenamiento se hace en tanques de hierro o acero al carbón esmaltado a -40°C y una presión de 2 a 5 Atm., el embarque se efectúa en carro-tanque de ferrocarril, cada carro-tanque carga aproximadamente 32 ton. de VCM, en buque tanque, también a una presión de 2 a 5 Atm., y/o en cilindros de 200 Kg a la misma presión, para mantenerlo líquido ya que al temperatura ambiente es gaseoso.^{(2), (4)}

El transporte del monómero requiere la adición de inhibidores fenólicos, para evitar la polimerización anticipada, la presión necesaria se puede obtener con gas inerte.

1.3 Generalidades de el poli(cloruro de vinilo).

• Para poder encontrar la fórmula que nos permita llegar a los diferentes procesos para transformarlo y así obtener los productos deseados, es necesario establecer las características del PVC como resina.

Entre las características de comportamiento general de los compuestos de PVC se encuentran Resistencia mecánica, resistencia a la intemperie, resistencia al agua y a muchos reactivos (Incluyendo ácidos minerales fuertes), propiedades de resistencia eléctrica y un marcado carácter termoplástico. Todas estas propiedades dependen enteramente de la formulación usada y de su procesado.

Las características de comportamiento y procesamiento de la resina de PVC pueden variar con el peso molecular, su distribución del peso molecular, tamaño de partícula y de la superficie de la partícula.^{(1), (6)}

1.3.1 Propiedades físicas como resina.

Es un polvo blanco, inodoro e insípido, fisiológicamente inofensivo. Es un material amorfo con un contenido teórico del 57% de cloro. Es difícilmente inflamable y no arde por sí mismo. La estructura de la partícula es similar a la de una bola de algodón. El diámetro varía dependiendo del proceso de polimerización. La configuración de las partículas de PVC varía desde esferas no porosas y lisas hasta partículas irregulares y porosas. La porosidad depende de cada tipo de resina, a mayor porosidad, mayor facilidad de absorción de plastificantes; El PVC que se emplea con características flexibles debe tener suficiente y uniforme porosidad. Para PVC con características rígidas la porosidad es menos importante, debido a que a menor porosidad se obtiene mayor densidad aparente.^{(1), (6)}

La estructura de sus partículas varían según el proceso:

- Suspensión
- Emulsión
- Masa y Solución

• Suspensión:

El diámetro de cada partícula es de unas 100 micras en promedio, que se obtiene después de la polimerización, se compone de una gran cantidad de subgranos, rodeados de una película pericelular. Los subgranos cuyo diámetro en promedio es de unas 40 micras está formado por aglomerados de partículas primarias, cuyo tamaño es del orden de 0.2 a 1.5 micrones.

• Emulsión y Masa:

También se encuentran estructuras análogas, pero en ellas falta la cutícula típica del PVC de suspensión.

PROCESO	TAMAÑO DE PARTÍCULA	SUPERFICIE	PUREZA
Suspensión	* 100-200 micras	Porosa	Media
Masa	* 100-200 micras	Muy porosa	Muy alta
Emulsión	** 0.2-5 micras	Lisa	Media
Solución	0.2-5 micras	Lisa	Alta

* Redesmas superficiales de 20-70 micras

** Algunos tipos contienen aglomerados de hasta 60 micras.

1.3.2 Morfología de las partículas de PVC.

Las diferencias básicas en la estructura del PVC a nivel molecular, depende de como es manufacturada la resina, obteniéndose así también diferencias en la morfología de los polvos de la resina, considerando el tamaño promedio de partícula y la distribución del tamaño de partícula, forma de la partícula, porosidad y estructura interna, al igual que la membrana pericelular.

Cada partícula de PVC homopolímero por suspensión para propósitos generales, es un aglomerado de pequeñas partículas, dando a los aglomerados una apariencia algo nudosa (llena de bultos). Aunque cada partícula individual tenga una apariencia nudosa en la superficie, las ondulaciones son algo lisas en muchos casos, así que las partículas pueden fluir una sobre otra fácilmente. Estas partículas presentan una membrana pericelular.

Las resinas de PVC por suspensión de alta porosidad son usadas para mezclas secas con un alto nivel de plastificante polimérico viscoso y para mezclas secas con un nivel muy alto de plastificantes monoméricos. Estas partículas tienen un diámetro promedio de 200 micras.

Las partículas de PVC homopolímero por masa, tienen la superficie más granosa que las partículas por suspensión. Las partículas no se desvían mucho de una forma esférica. Las partículas son regularmente uniformes en tamaño y son partículas mucho más pequeñas. Estas no presentan membrana pericelular y tienen un tamaño de partícula promedio de 100 micras.

Las resinas mezcladas de PVC usadas en la elaboración de plastisoles tienen partículas mucho más pequeñas que las partículas de las resinas por suspensión y masa. Para este uso se producen partículas con formas esféricas y con superficies relativamente alisadas.

En las resinas para plastisoles de PVC polimerizado por emulsión es importante mantener una distribución regular de tamaño de partícula constante, lote a lote para obtener un rendimiento consistente en plastisoles. El tamaño de partícula promedio es de aproximadamente 5 micras.

1.3.3 Peso molecular.

En las resinas de PVC, el rango del peso molecular promedio varía de 50 000 hasta 150 000. Este valor influye en las propiedades mecánicas y físicas del polímero. A medida que el peso molecular promedio aumenta se mejoran las propiedades tales como tensión, elongación, compresión, impacto, aumenta la resistencia química a solventes álcalis y ácidos, estabilidad térmica, punto de fusión, resistencia al envejecimiento, viscosidad de fundido y temperaturas del proceso, pero disminuye su procesabilidad y la solubilidad.

Conforme disminuye el peso molecular promedio las temperaturas de procesamiento de las resinas serán más bajas y más fácilmente procesables; las propiedades físicas en el producto terminado, tales como tensión y resistencia al rasgado serán más pobres; el brillo y la capacidad de aceptar más carga será mejor y la fragilidad a baja temperatura será mayor.

El peso molecular promedio se mide indirectamente determinando valores de viscosidad de una solución que contiene resina disuelta en un solvente. Los solventes más usados son la ciclohexanona y el nitrobenzeno.^{15, 16)}

En las especificaciones de las resinas de PVC, normalmente no aparece el peso molecular, sino la viscosidad. Esta, a su vez, puede reportarse en dos formas:

Viscosidad relativa:

Se estima en soluciones de PVC al 1% en ciclohexanona a 25 ° C. Se usa un viscosímetro capilar tipo Ostwald, y se mide el tiempo de flujo de la solución y el del solvente, a través del capilar entre dos marcas

Las resinas comerciales de PVC tienen viscosidades relativas en ciclohexanona comprendidas entre 1.6 y 3 l.

$$\eta = \text{Viscosidad relativa} = (\text{tiempo solución}) / (\text{tiempo solvente})$$

Valor K de Fikentscher:

Fikentscher desarrolló la siguiente ecuación:

$$\log_{10} \eta = (75k^2 / (1+1.5kc) + k)c$$

En donde k =constante para cada peso molecular
 c =1.0g/100 ml solución
 K =1000k
 η = viscosidad relativa

1.3.4 Gravedad específica.

El valor para el PVC tipo Homopolimero es de 1.4 g/cm³. Su gravedad específica se modifica al adicionar cargas o plastificantes. El plastificante reduce el peso específico del compuesto, mientras que la carga, dependiendo del tipo del que se trate, lo aumenta.^{(5),(6)}

1.3.5 Estabilidad térmica.

Se tiene una mayor estabilidad térmica a mayor peso molecular, la resina se degrada al recibir calor y trabajo presentando amarillamiento y empobrecimiento en las propiedades mecánicas del producto. Por esto se adicionan los estabilizadores de entre los cuales tenemos los de estaño, calcio-zinc, de antimonio, bario-cadmio, bario-cadmio- zinc y plomo.⁽¹⁾

1.3.6 Temperatura de fusión.

En los homopolímeros la temperatura de fusión es de aproximadamente 170 °C y de los copolímeros es de 130 °C. La temperatura de las resinas varía con los modificadores, los plastificantes, y los aditivos.⁽¹⁾

1.3.7 Propiedades reológicas.

Como resultado de la formulación de la resina de pasta, se obtiene el plastisol, cuyas propiedades son: La viscosidad, la dilatancia y el esfuerzo mínimo de deformación.

Con la viscosidad se controlan los espesores y velocidades de aplicación y las características del producto terminado. Las características de flujo observadas son no Newtonianas.

El esfuerzo mínimo de deformación, que es la fuerza inicial mínima para comenzar el movimiento de un plastisol; debe controlarse para cada tipo de formulación.

Dilatancia es cuando la viscosidad aparente del plastisol se incrementa al aumentar la fuerza cortante; a menor cantidad de plastificantes mayor dilatancia.

También es importante considerar que al aplicar calor a una dispersión de PVC en plastificante (plastisol), su viscosidad se eleva gradualmente y el material se transforma en sólidos al enfriarse. Existe una temperatura óptima de fusión (175°C) a la cual se logran las propiedades óptimas de elongación y tensión.

Como resultado de la formulación de resinas de suspensión y masas, se obtienen compuestos en forma de polvo seco, que cuando se procesan, gradualmente se transforman en un líquido viscoso de características no Newtonianas. La temperatura óptima para este tipo de resinas a la cual la masa fundida tiene las propiedades de flujo más adecuadas para realizar la operación de transformación es de 160-180 °C.⁽⁵⁾

1.3.8 Propiedades químicas.

El PVC se forma mediante la polimerización del monómero de cloruro de vinilo, llevándose a cabo una reacción química vía radicales libres promovida por un catalizador.



El PVC es soluble en ciclohexanona y tetrahidrofurano. Con los copolímeros de acetato de vinilo y cloruro de vinilideno se reduce la temperatura de fusión. Puede postclorarse elevando su temperatura de distorsión. El PVC resiste líquidos corrosivos, soluciones básicas y ácidas, soluciones salinas y a una amplia variedad de compuestos inorgánicos.

Es considerable su resistencia al ozono y al oxígeno. Su resistencia química comienza a decaer arriba de 60 °C cuando se aproxima al punto de ablandamiento; entonces es atacado por solventación de hidrocarburos aromáticos, aminas aromáticas, cetonas, hidrocarburos clorados, ésteres aromáticos, anhídrido acético y nitrocompuestos.

Tiene buena estabilidad dimensional, es termoplástico y termosellable. Solo arde en presencia de fuego, de otra forma, no sostiene la flama y tiene además buena resistencia a los efectos del medio ambiente.^{(1), (5)}

1.3.9 Propiedades eléctricas.

El PVC contiene gran poder de aislamiento eléctrico, para medirlo se utiliza el método de resistividad volumétrica. Esta propiedad se puede modificar con los aditivos tales como estabilizadores y cargas.

Las resinas homopolímeras de emulsión y solución tienen pobres propiedades dieléctricas, debido a la presencia de los diversos aditivos usados durante la polimerización. El PVC contiene grupos polares, cuando es localizado en un campo eléctrico los grupos polares se comportan como dipolos y tienden a orientarse en respuesta al campo. En un campo alterno la fricción de los dipolos alternantes con el campo contribuyen a la pérdida dieléctrica.⁽⁶⁾

A continuación se presenta una tabla con algunas de las propiedades para el polímero de cloruro de vinilo como compuesto.⁽⁵⁾

PROPIEDADES	COMPUESTO		UNIDADES
	RÍGIDO	FLEXIBLE	
Densidad	1.35-1.45	1.15-1.35	g/cm ³
Absorción de agua (espesor de pared 3.2 mm)	0.08-0.4	0.2-0.8	%
Resistencia a tensión	400-650	100-250	kg cm./cm ²
Resistencia al impacto	5-12	***	kg cm./cm ²
Elongación a la ruptura	10-100	200-450	%
Dureza	70-80	50-100	SHORE (D)
Calor específico	0.25-0.35	0.30-0.50	Cal./°C/g
Temperatura de distorsión por calor	55-75	***	°C
Coefficiente de expansión térmica	500-1000	700-2500	10 ⁻³ /°C
Resistencia al arco	60-80	***	seg.
Resistividad volumétrica (humedad relativa 50% a 23°C)	10 ⁻¹² -12 ⁻¹⁶	10 ⁻¹¹ - 10 ⁻¹⁴	Ω cm.
Resistencia dieléctrica (espesor de pared 3.2 mm)	137-195	117-156	Kvolts/mm
Constante dieléctrica	3.2-4	5-9	A 60 Hz.
Transmitancia	76-82	***	%
Opacidad	8-18	***	%
Índice de refracción	1.52	1.55	adimensional

2.- PANORAMA DEL MERCADO DE VCM Y PVC. (ref. 7-40)

2.1 Panorama Internacional.

La producción internacional del VCM aumentó dramáticamente después de la segunda Guerra Mundial. La industria del VCM a la fecha, está catalogada entre los 19 productos petroquímicos de mayor consumo en el mundo, ocupando actualmente el décimo sexto lugar en la producción mundial de petroquímicos con una producción de 23 millones de toneladas al año, siendo el principal productor los Estados Unidos con una producción anual de 5.7 millones de toneladas y representando un 25% en la producción mundial del VCM.

La tasa anual de crecimiento a nivel mundial proyectada es del 3.3% y se espera una tasa mayor de crecimiento en el lejano oriente.⁽²²⁾

Los Estados Unidos se están viendo en problemas con los precios que presentan los productores del lejano oriente.

Los competidores europeos, quienes han sufrido por los problemas de suministro limitado de etileno, están produciendo todo el VCM que ellos pueden satisfacer a la fuerte demanda doméstica y a la demanda de PVC del lejano oriente.

Los precios de VCM del lejano oriente comenzaron en el año de 1994 en el bajo precio de 500 dólares por tonelada en el área de Taiwan, pero la fuerte demanda regional creció al final del año elevando los precios hasta un pico en octubre al rededor de 820 dólares por tonelada.⁽²³⁾

Precio Mundial del VCM a abril de 1995 (dólares)	
VCM grado Polimero (tanques, FOB)	0.22-0.23 \$/libra

ref(14)

La situación del suministro ha sido al menos, parcialmente mejorada, sin embargo desde que Dow Chemical arrancó su nueva planta de VCM de 320,000 ton/año en Oyster Creek Texas, ya no ha sido ningún problema.

La declinación del precio ha sido también ligada a los Plásticos Formosa quien ha estado exportando grandes volúmenes de PVC desde los Estados Unidos hacia sus plantas de Taiwan, para lograr un buen contrato de precio anual de suministro con el gobierno de Taiwan y para exportar el PVC terminado hacia los Estados Unidos para seguir compartiendo ese mercado.⁽²³⁾

Los altos precios en el Lejano Oriente, han animado a los exportadores a incrementar los volúmenes llegando la exportación mensual en junio de 1995 a 65,000 toneladas a un precio de \$1,000 dólares/ton. CIF en puertos del lejano oriente. Actualmente resulta más atractivo exportar a los mercados del lejano oriente el VCM que el PVC. Las exportaciones de junio estuvieron sin embargo por debajo del promedio de las exportaciones de VCM en 1994, las cuales fueron cerca de 80,000 ton/mes.⁽²⁷⁾

Los economistas están de acuerdo en que esto representa un debilitamiento más amplio en la demanda de los precios del PVC en los siguientes meses, permitiendo un incremento en las exportaciones por el resto del siguiente año.⁽²⁷⁾

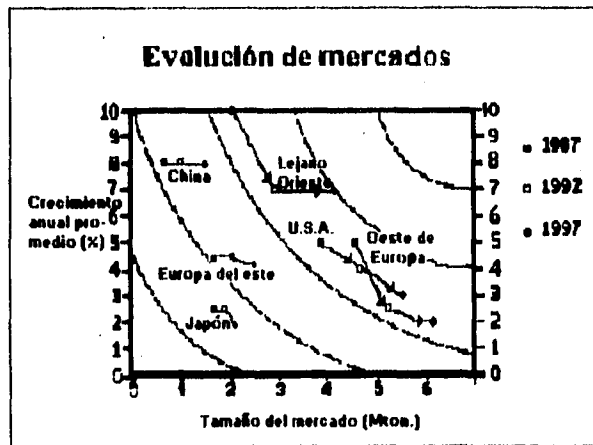
A pesar de la gran fuerza que tiene el medio oriente en el área de petroquímicos y plásticos, la capacidad esperada para el procesamiento de plásticos será menor comparada con la demanda del producto plástico en la región, sin embargo se observa un posible incremento en el área por el desarrollo de los integrantes de la región.

El Medio Oriente tiene bajos costos en todo tipo de producción de películas plásticas. Los costos para cubrir al PVC son casi idénticos a los experimentados en Europa Occidental.

La ventaja que tiene el costo del polímero permite que los productores locales ofrezcan un mercado más competitivo que los procesos importados si estos pueden desarrollar una planta de tamaño adecuado. Los rangos de volumen y peso de plásticos moldeados y los altos costo del flete representan una dificultad para los productores del medio oriente a realizar el cambio a molde por inyección y tubería para lograr una exportación competitiva.

Otro ejemplo del futuro del VCM es que en Europa en los últimos años paso a ser de un gran importador a un gran exportador de VCM, la importancia del VCM radica en que el 96 % de su producción sirve como materia prima para la producción del PVC por lo que la producción del monómero está directamente relacionada con la demanda del PVC.⁽²⁰⁾

Japón por su parte tuvo una influencia en el mercado internacional, primero en la producción de PVC y posteriormente en la producción del monómero, con una producción de 2.3 millones de ton., abasteciendo el mercado de Asia y el sur del pacífico, influenciando a los Estados Unidos y



Europa a incrementar su producción para competir con estos mercados.⁽²¹⁾

Figura 2.1: Evolución del mercado del PVC.⁽¹⁹⁾

Los países del tercer mundo, debido al atraso tecnológico, se ven en la necesidad de concesionar a las grandes compañías productoras de VCM la producción del monómero y la instalación de plantas productoras de PVC, además de la importación del monómero. Así países

tales como China con un crecimiento en la demanda del 12.3 %, la India con 15.4% Indonesia 14.6%, Tailandia 14.1% y Malasia 13.9% y demás países en desarrollo, presentan una tendencia a incrementar la demanda, mientras que en los países desarrollados la demanda tiende a estabilizarse. La gran demanda en los países en desarrollo asegura un crecimiento en la demanda a nivel mundial estando calculado el crecimiento de la demanda a nivel mundial a una tasa anual del 4-5.4% con lo que para 1997 se espera una demanda anual de PVC de 24 millones de toneladas.⁽¹⁸⁾

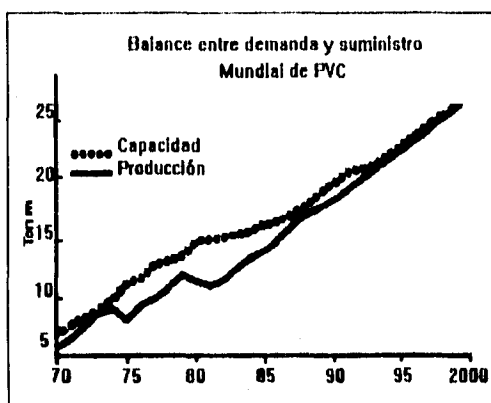


Figura 2.2: Balance entre demanda y suministro mundial de PVC.⁽¹⁹⁾

En la Comunidad Económica Europea la tendencia actual del consumo de los plásticos y del PVC espera un aumento en la demanda del 2%; esto representa una pequeña desaceleración en el crecimiento de la demanda debido a la presión de los ambientalistas, que lo consideran como un contaminante y a la sustitución del PVC por otros materiales en el área de empaquetamiento de alimentos. En los Estados Unidos, se espera un crecimiento en la demanda del 4%, 3% para Japón y arriba del 10% para el resto del mundo.⁽³⁸⁾

El mercado de polímero por emulsión de Europa Occidental como un todo, está creciendo de 1-2 puntos porcentuales al año, y las ventas de polímeros por suspensión se espera que tengan un crecimiento del 10 al 15 % al año, debido a la utilización de estos como materiales de construcción.⁽¹⁸⁾

En grandes términos, se espera que el PVC se mantenga como el plástico de mayor uso. La mayor parte de PVC es usado en aplicaciones de vida larga, con el 55-60 % de la producción total dentro de la industria de la construcción. Solamente el 12 % es usado en aplicaciones de vida corta tales como materiales de empaque.⁽⁴⁰⁾

Se espera que ésta tendencia de crecimiento permanezca durante la década de los 90's para todos los termoplásticos básicos, incluyendo al PVC. Un amplio rango de plásticos modificados está entrando al mercado, trayendo como consecuencia la disminución en el precio del PVC y consecuentemente del monómero respectivo. Otro aspecto interesante del mercado es la estabilidad relativa de los precios de PVC. Se demuestra que los precios se mantendrán constantes

y lógicamente más bajos que el precio original. Los costos de producción están bajo un mejor control que en el pasado. Por lo cual los precios de las materias primas (etileno y cloro) disminuyeron en años pasados, los procesos recientes y la innovación del producto se han elevado económicamente, montando el escenario para una clara línea del producto a menor costo.

Los precios de PVC han reflejado cambios en los costos del monómero, pero el diferencial del valor añadido entre el monómero y el polímero se ha mantenido equitativamente constante.

A pesar de la presión de algunos de los ambientalistas se espera que el PVC mantenga un precio bajo y versátil, que permita un desarrollo adecuado del mercado; al mismo tiempo, afortunadamente la exposición cancerígena en la atmósfera en la producción del VCM ha sido prácticamente eliminada mediante la implementación de nuevos equipos anticontaminantes en las plantas de proceso.⁽³⁷⁾

Precio Mundial del PVC a Abril de 1995 (en dólares)	
Resina Suspensión- Masa	0.96-1.0 \$/Kg.
Resina Masa (grado tubería)	0.98-1.14 \$/Kg.
Resina Masa (grado película)	1.14-1.20 \$/Kg.
Resina Copolímero Suspensión- Masa	1.14-1.20 \$/Kg.

Ref. (34)

En 1990 la actividad en la industria química y petroquímica se mostraba como una actividad en auge contemplándose en ese año 1235 nuevos proyectos en marcha alrededor de todo el mundo. Se estima que el capital que se invirtió en refinerías, plantas químicas, petroquímicas y procesos de gas, en ese año, en estos proyectos, fue de 27 400 millones de dólares.⁽³⁴⁾

2.1.1 Producción de VCM en los Estados Unidos.

Del total de la capacidad instalada el 10% está basada a partir de acetileno y el 8% en plantas de capacidad de cloración directa. Estas plantas deben ser consideradas sin la posibilidad de una oxícloración directa, las restantes plantas comprenden la posibilidad de instalar la oxícloración o con el proceso ya instalado.

La compañía Dow tiene aproximadamente el 19% de la capacidad instalada para las plantas de VCM, y aproximadamente el 23% de capacidad por oxícloración. La posición de Dow tiene el liderazgo en la producción de VCM a partir de etileno.

La segunda posición en la producción de VCM pertenece a la B.F. GOODRICH, el cual incluye en sus procesos la oxícloración, con 17% en capacidad instalada.

Le sigue la PPG con 14% de la capacidad instalada. El cuarto y quinto lugar lo ocupan compañías petroleras con una gran capacidad instalada de etileno pero que carecen de la producción de cloro para la producción de VCM, estas compañías son respectivamente la SHELL y la Gas Oil, la Conoco ocupa el sexto lugar con un 2% de la capacidad instalada obteniendo el VCM con un craking metano- propano e intercambio de cloro.⁽²⁴⁾

2.1.2 Plantas instaladas, en planeación o construcción de Monómero de cloruro de vinilo.

La demanda al nivel mundial del PVC hace necesaria la instalación de nuevas plantas del monómero para poder satisfacer la creciente demanda del mercado. La presente lista muestra el año de arranque de nuevas plantas en el mundo, así como la capacidad y el licenciadore: ^{(17), (19), (36), (39)}

Compañía	Localización	Licenciador	Capacidad tons./año	Año de Inicio o estado
Drasibil resinas vinílicas	Alagoas, Brasil	BFG	200 000	92
Chimcomplex	Bulgaria	Mitsui Toatsu	150 000	92
Finolex Plastics	Ratnagiri, Maharashtra, India	Hoechst	100 000	92
Former	Ucrania	Hoechst	37 000	94
Foniosa Plastics	Mailiao, Yunlin, Taiwan	Mitsui Toatsu	360 000	94-95
Hoechst	Knapsack, Alemania	Hoechst	350 000	91
Höls	Alemania	Mitsui Toatsu	260 000	92
Dow chemical	Merak	Atochen	100 000	93
Monómeros vinílicos	Bahía Blanca, Argentina	BFG	70 000	Si n fecha
National Petrochemical	Bandar Imam, Irán	Tosoh	150 000	93
Norclor	Alagoas, Brasil	European vinyls Co.	200 000	93-94
Pequiven Cloro vinilos del Zulia	El Tablazo, Zulia, Venezuela	Hoechst	130 000	92
Petkim	Alaga, Turquía	ICI/Solvay	145 000	93
Solvay/Charoen Pokphand vinylthai	Mab Ta Phut, Tailandia	Solvay	140 000	94
Techcorp	Mussayid, Irak	Stauffer	91 000	Susp.
Tosoh	Nnyo, Japón	Toyo Soda	100 000	Si n fecha
Dow Chemical, Canadá	Fort Saskatchewan	Dow Chemical		92
Dow Chemical, Canadá	Sarnia	Dow Chemical		92
Oxumar	Corpus Christi, E.U.		770 000	Exp. 96
PPG/Vista	Lake Charles, E.U.	PPG	522 000	Plan 97
Geon Co.	La Porte E.U.	Geon Co.	363 000	Ing. en 96
Buna GmbH	Schkopau, Alemania	Mitsui Toatsu	150 000	Const. 96
PI-MEX	Pajaritos México	Bufoete	200 000	Susp.
Polfin	Sasolburg, Sudafrica	Hoechst	165 000	Const. 96
National Plastic Co.	Al Jubail, Arabia Saudita	EVC		Exp. 96
Hanwha Cheml Co.	Yeo-Chun Corea del Sur		150 000	Const. 97
Thai Plastic and Chemis PCL.	Map Ta Phut, Tailandia	Mitsui Toatsu	300 000	Plan 97
PT Sempurna Cataguma	Merok, Indonesia	ELF Atochen	100 000	Plan 97

Nota: Susp. Suspendida, Exp.: Expansión, Plan: Planeación, Ing.: Ingeniería, Const.: Construcción

2.1.3 Capacidad instalada de PVC.

La capacidad instalada a nivel mundial en 1994 fue del orden de 23 millones de toneladas, localizada principalmente en cuatro regiones: Europa Occidental, Estados Unidos, países de Asia y Pacífico y Europa del Este, las cuales integran en forma conjunta el 80% de la capacidad global ⁽³⁵⁾.

Capacidad instalada en 1994 (distribución mundial)		
Región	Miles de toneladas	%
Europa Occidental	6,440	28
Estados Unidos	5,290	23
Asia y Pacífico	3,680	16
Europa del Este	2,990	13
Japón	2,070	9
Latinoamérica	1,380	6
Oriente Medio y África	690	3
Canadá	460	2
Total mundial	23,000	100

La empresa productora de PVC con mayor capacidad instalada a nivel mundial es B.F. Goodrich seguida por European Vinyl Chloride (EVC).

Las empresas que cuentan con el 70 % de la capacidad instalada en Europa Occidental son 7: EVC, Solvay, Atochem/Appryl, C.W. Hüels, Wacker Chemie, Norks Hydro y Shell.

Los países que integran aproximadamente el 70% de la capacidad instalada en Europa Occidental son: Alemania, Francia e Italia ⁽²⁰⁾

Principales productores de PVC en Europa Occidental		
Empresa	% Capacidad	Ubicación de plantas principales
EVC	18.6	Italia, Reino Unido, Alemania
Solvay	15.8	Francia, Bélgica, Alemania
Atochem/Appryl	9.6	Francia
C.W. Hüels	6.7	Alemania
Wacker Chemie	6.5	Alemania
Norks Hydro	6.2	Reino Unido, Suecia, Noruega
Shell	6	Países Bajos, Francia
Basf	4.3	Alemania, Bélgica
Hoechst	4.2	Alemania
Rovin	3.9	Países Bajos
DSM	3.5	Países Bajos
EMC	3.5	Francia
Aiscondel	2.7	España
Otras empresas	8.6	
Total	100	

En Estados Unidos son cinco empresas las que cuentan con el 72% de la capacidad instalada: Occidental Chemical, B.F. Goodrich, Shintech, Formosa Plastics y Georgia Gulf⁽³¹⁾

Principales productores de PVC en los Estados Unidos	
Empresa	% Capacidad
Occidental Chemical	18.9
B.F. Goodrich	17.4
Shintech	14.9
Formosa Plastics	12.1
Georgia Gulf	8.7
Vista Polymers	8.5
Borden	7.5
Air Products & Chemicals	5.0
Certainteed	2.6
Otras empresas	4.4
Total	100

Con respecto a regiones como Asia/Pacífico y Europa del Este los países que destacan por su importante infraestructura en plantas de PVC son Rusia, China, Taiwan y Corea del Sur.⁽²¹⁾

Principales productores de PVC en Asia y Pacífico		
Empresa	% Capacidad	Ubicación
Sinopec	26.8	China
Formosa	20.4	Taiwan
Lucky LTD	9.0	Corea del Sur
Hanyang Chem	8.5	Corea del Sur
Petkim Petrokimya	4.5	Turkia
G. Plastics China	4.4	Taiwan
ICI	3.1	Australia
Thai Plast Chem	3.1	Tailandia
Mabuhay Vinyl	3.1	Filipinas
Otras empresas	17	
Total	100	

Principales productores de PVC en Europa del Este		
Empresa	% Capacidad	Ubicación
Paraestatal	34.4	Rusia
Paraestatal	14	Polonia
C.W. Buna	11.6	Alemania
Paraestatal	10.2	Rumania
BVK	8.1	Hungria
Chemopetrol	4.6	Checoslovaquia
Jugovinil	4.1	Ex Yugoslavia
Slovchemia	3.9	Checoslovaquia
Otras empresas	9.2	
Total	100	

Dentro de las regiones restantes a nivel mundial, Japón cuenta con 16 empresas de las cuales 9 globalismn el 73% de la capacidad instalada. De todas las empresas localizadas en los países que integran Latinoamérica, Medio Oriente, África, Canadá, Japón, Petroquímica Camicari del Brasil constituye la empresa de mayor capacidad.^{(18), (19), (20), (22)}

Principales productores de PVC en el resto del mundo		
Empresa	% Capacidad	Ubicación
Petroquímica Camacari	9.3	Brasil
B.F. Goodrich	7.3	Canadá
Shin Etsu Chemical	6.5	Japón
IBN Haygon	5.0	Arabia Saudita
Ryo Nuchi	4.0	Japón
Nippon Zeon	4.0	Japón
AECI	3.6	Sudáfrica
Grupo Primex	3.6	México
Tosoh	3.6	Japón
Denki Kagaku Kogyo	3.6	Japón
Chisso	3.1	Japón
Policvd	3.1	México
Mitsubishi Kasei Vinyl	3.1	Japón
Petroquímica Colombiana	3.0	Colombia
Kureha Chemical	3.0	Japón
Electrocloro	3.0	Brasil
Electrochemical Ind.	2.6	Israel
Esso Chemical	2.6	Canadá
Kanagafuchi Chem	2.2	Japón
Otras empresas	23.8	
Total	100	

2.1.4 Segmentación en el consumo de PVC.

Los principales sectores de consumo de las resinas de PVC a nivel mundial son actualmente en orden decreciente: Construcción (63%), envase y empaque (15%), sector eléctrico en recubrimiento de alambre y cable (7%) y la industria mueblera (5%).^{(28), (29)}

PVC y copolímeros segmentación del consumo			
Sector	Europa Occidental (%)	Estados Unidos (%)	Japón (%)
Construcción	50.9	64.4	47.4
Envase y empaque	25.0	9.6	23.3
Eléctrico electrónico	8.6	7.2	10.0
Mueblero	3.3	3.5	2.6
Automotriz	2.7	2.6	5.1
Bienes de consumo	2.2	3.8	3.0
Salud	1.7	3.3	1.4
Calzado	1.0	0.9	2.2
Artículos de recreación	0.9	1.1	1.6
Adhesivos y selladores	0.9	1.1	1.0
Otros	2.8	2.5	2.4
Total	100	100	100

Como se puede observar en la tabla anterior, la segmentación del consumo en las tres regiones analizadas coinciden en destinar aproximadamente el 80% del consumo en tres sectores: Construcción, Envase y Empaque y en el Eléctrico-electrónico.

A nivel mundial se considera que a pesar de los múltiples ataques que ha recibido desde hace varios años el PVC por prohibiciones parciales en su utilización como material de empaque, éste continuará utilizándose como uno de los principales sectores en la construcción y en productos como tubería y perfiles.

Un sector que continuará mostrando tendencias positivas es en general el soplado de cuerpos huecos, además de las aplicaciones de la lámina extruída y calandreada cuyos usos principales se dan en el empaque por su alta resistencia al agua y aceites y su baja permeabilidad al vapor de agua y gases.

Otro de los aspectos que contribuirá a incrementar la demanda de ésta resina es la aplicación para envases biorientados de alta transparencia para uso en bebidas con bajos índices de CO₂.

2.1.5 Plantas instaladas, en planeación o construcción de PVC.

La capacidad actual para abastecer el mercado durante los próximos años es insuficiente, ya que se considera una utilización de la capacidad de entre 92-94%.

Para contrarrestar dicha situación se realizan proyectos de expansión y construcción en diversas regiones del mundo principalmente en los Estados Unidos, países de Asia, Latinoamérica y en menor escala en Europa Occidental y del Este, Japón y Medio Oriente

Algunos de los proyectos de expansión o construcción con su capacidad son indicados en la siguiente tabla: ^{(17), (19), (36), (19)}

Compañía	Localización	Licenciador	Capacidad ton/año	Año de inicio o estado
B.F. Goodrich	Scottford, Canadá	B.F. Goodrich		92
Imperial Oil Ltd	Sarna, Canadá		125 000	93
Occidental	Pasadena E.U.		54 000	95
Polímeros de México	México	Elf Atochem	105 000	Est. 95
EVC	Whyalla, Australia		250 000	93
Bandar Imam Petrochemical	Bandar Imam, Iran	Huls	175 000	Const. 95
CIS	Kalush, Ucrania	Oxychem	50 000	95
CIS	Kalush, Ucrania	Hoechst	40 000	Ing. 94
Chuanlong Cheml Ind. Co.	Yibin, Sichuan, China	Atochem	20 000	Const. 95
Chuanlong Cheml Ind. Co.	Wanxian, China	Elf Atochem	60 000	Const. 98
Simonewich	Yibin, China	Elf Atochem	20 000	Const. 95
Yibin Tiutyuan Chem	Shijiazhuang, China	Elf Atochem	50 000	Const. 96
Suzou Hua Suchemis Co	Taincang, China		60 000	Const. 96
Petroquímica Camacari	Brasil		554 000	Exp. 95
Eko Chemicals	Thessaloniki, Grecia		100 000	Ing. 93
Electrocor	Bahia Blanca Argentina	ICI	41 500	95
EVC	Barry, Wales, Reino Unido		150 000	93
Finolex Plastics	Ratnagiri, India	Hoechst	100 000	93
Georgia Gulf Plaquemine	Los Angeles, E.U.		109 000	94
Han Yang Chemical Co	Yochon, Corea del Sur	Kaneka/Chiss	70 000	93
Indian Petrochemicals	Gandar, Gujarat, India	B.F. Goodrich	150 000	Ing. 95
Kothari Sugar & Chemicals	India		15 000	Plan.
UB Petrochemicals	Visakhapatnam, India	B.F. Goodrich	100 000	Apro. 96
Chemical & Plastics	Methur, India		60 000	Const. 96
Finolex Plastics	Ratnagiri, India	Vinnolit	100 000	Ing. 96
Indupa SAIC	Cinco Saltos, Argentina		20 000	94
Limburgse Vinylmaatschapp	Tessenderlo, Bélgica	B.F. Goodrich	120 000	Plan 94
National Plastic	Al Jubail, Arabia Saudita	EVC	24 000	Const. 95
Norsk Hydro	Rafnes, Noruega		200 000	Plan 95
Thai Plastic & Chemis PCL	Mab Ya Phui, Tailandia	Mitsui Toatsu	80 000	Const. 97
Pequiven	El Tablazo, Zulia, José Anzoategui, Venezuela	Geon	470 000	Plan 95
Petkim	Aliaga, Turquía	ICI/Solvny	142 000	93
Petroquímica Colombiana	Cartagena, Colombia	OxiChem	25 000	95
Petroquímica Colombiana	Cartagena, Colombia	Geon Co	52 000	Const. 95
Pofihim	Devnia, Hungría	B.F. Goodrich	120 000	94
Petroquímica Alaguas	Merechal Deodoro, Brasil	Mitsubishi Kasei	70 000	Const. 94
Petroquímica Camacari	Camacari, Brasil	Mitsubishi Kasei	70 000	Est. 95
Vista Chemical Co.	Alderdeen, Misissipi	EVC	325 000	Prog. 96
Chorvinyl	Kalush, Ucrania	Vinnolit		Ing. 95
Poliñin	Sasolburg, Sudafrica	EVC		Const. 96

Apro.: Aprobada, Const.: Construcción, Est.: Estado, Ing.: Ingeniería, Plan.: Planeación, Prog.: Programada.

2.2 Panorama nacional.

Los dramáticos efectos de la crisis financiera mexicana y la resucitación global del sector petroquímico ha hecho que se replanteen los planes del gobierno para privatizar la industria petroquímica de PEMEX. Se tienen expectativas de que el precio llegue hasta 3 mil millones de dólares.

La idea de vender el sector petroquímico de PEMEX es el de crear una moderna e internacional industria petroquímica mexicana competitiva, capaz de servir eficientemente al resto del sector industrial nacional.

En esta operación el gobierno mexicano piensa mantener el 49% de las acciones en actividades estratégicas, lo que es cierto es que en contraste con Brasil el gobierno mantendrá un cerrado control sobre algunas producciones como de butano, hexano, nafta y refinerías de pentano y propano.⁽²⁵⁾

Durante 1994, PEMEX Petroquímica mejoró significativamente su utilidad de operación, cifra que se compara favorablemente con la registrada en 1993. La parte importante de este cambio se debe a un incremento importante en sus ingresos por ventas al público y, en menor medida, en sus exportaciones las cuales crecieron 43%.⁽¹⁷⁾

Año	Importaciones de PEMEX de petroquímicos (millones de dólares)	Exportaciones de PEMEX de petroquímicos (millones de dólares)
1980	522.9	125.3
1981	523.4	153.6
1982	400.8	140.4
1983	599.9	123.9
1984	797.1	128.5
1985	572.8	76.2
1986	324.3	29.3
1987	34.8	30.8
1988	17.4	73.6
1989	21.7	110.4
1990	91.9	268.7
1991	19.0	242.0
1992	26.0	194.0
1993	26.0	158.0
1994	51.0	251.0

Para la industria petroquímica mundial, 1994 fue un año en el que se dió un repunte importante en los precios de sus productos, originados por los grandes incrementos en los factores de utilización de sus plantas. Esto fue debido a una mayor actividad económica en todo el mundo, junto con causas de accidentes y paros de plantas obsoletas en algunos países, arreglos comerciales en las naciones de la Ex Unión Soviética, la nueva demanda de países emergentes y el retraso en la entrada de nuevas instalaciones. En este contexto, PEMEX Petroquímica aprovechó las oportunidades en la captura de precios y demandas adicionales, lo que influyó positivamente en sus resultados.⁽⁹⁾

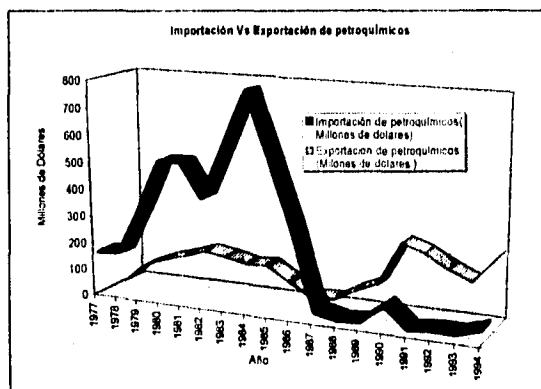


Figura 2.3: Importación vs. Exportación de Petroquímicos de México.

2.2.1 Panorama nacional del VCM.

En el año de 1967 México inicia la producción de cloruro de vinilo con 689 toneladas en una planta con una capacidad nominal de 19,500 ton/año; para el año de 1968 la producción de VCM logra alcanzar las 8,045 toneladas, en ese año se encontraba ya en ingeniería, una nueva planta de 70,000 ton/año la cual inicia sus operaciones en el año de 1973 y para el año de 1982 inicia una tercera planta de cloruro de vinilo con una capacidad nominal de 200,000 ton/año, encontrándose para esta fecha la primera planta fuera de operación. Todas estas plantas están ubicadas en el complejo petroquímico de Pajaritos Veracruz.

Hasta el año de 1989 el cloruro de vinilo era considerado un petroquímico básico, el cual era un producto petroquímico que solo podía ser elaborado por la nación, por conducto de Petróleos Mexicanos o de organismos o empresas subsidiarias de dicha institución, en los que no podían tener participación de ninguna especie los particulares. En el año de 1992 el VCM pasa a ser un petroquímico secundario, con lo cual ahora la elaboración se podía llevar a cabo con un permiso de la Secretaría de Energías, Minas e Industria Paraestatal. En la actualidad el VCM está en la categoría de otros, ingresando en ella en el año de 1993; con esto el VCM puede ser elaborado indistintamente por el sector público o privado, sin requerir autorización alguna.⁽⁸⁾

La primera compañía a la que se le otorgo el permiso de producción de VCM fué Grupo Primex S.A. de C.V. con una capacidad de 75,000 ton/año en una planta ubicada en Altamira Tamaulipas.⁽¹¹⁾

Operaciones de PEMEX con el VCM ⁽¹⁾				
Año	Volumen de importación (toneladas)	Valor de importación (millones de dólares)	Volumen de Ventas interiores (toneladas)	Valor de Ventas interiores (millones de NS)
1980	88,779	44.18	148,134	1.43
1981	84,331	31.03	144,741	1.41
1982	70,679	21.53	138,660	1.72
1983	74,653	32.50	205,579	6.75
1984	108,915	108.92	259,416	15
1985	162,093	57.21	275,266	20.86
1986	100,363	35.66	260,630	43.04
1987	0	0	172,643	72.72
1988	0	0	171,560	131.93
1989	0	0	184,904	178.88
1990	0	0	218,064	194.15
1991	0	0	94,000	76
1992	0	0	219,000	184
1993	0	0	215,000	224
1994	0	0	205,000	286

En 1987, habiendo pasado el VCM de un petroquímico básico a un petroquímico secundario, Pemex deja de importarlo permitiendo al sector privado satisfacer por si mismo la demanda del producto.⁽⁸⁾

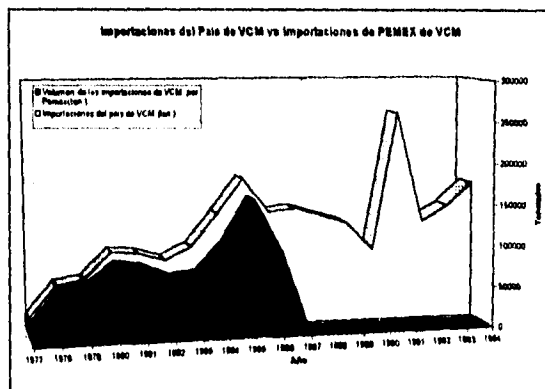


Figura 2.4: Importaciones del país vs importaciones de Pemex de VCM.

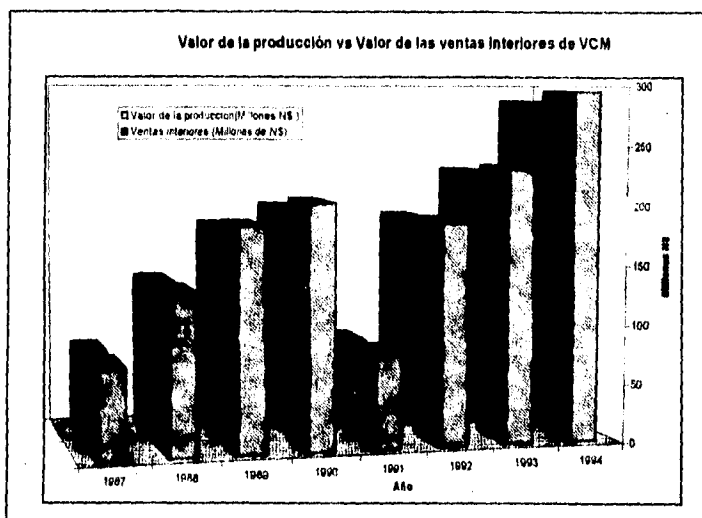


Figura 2.5: Valor de la producción vs valor de ventas interiores de VCM.

En los últimos años la producción de VCM se ha mantenido constante, pero en la historia de su producción no se ha logrado utilizar la capacidad instalada al 100%. La siguiente tabla muestra la producción de VCM y el valor de su producción.⁽¹¹⁾

Año	Producción (miles de ton.)	Valor de la producción (millones de NS)
1987	179	75.32
1988	175	134.58
1989	194	187.53
1990	231	205.42
1991	97	78.93
1992	224	188.41
1993	223	232
1994	212	296

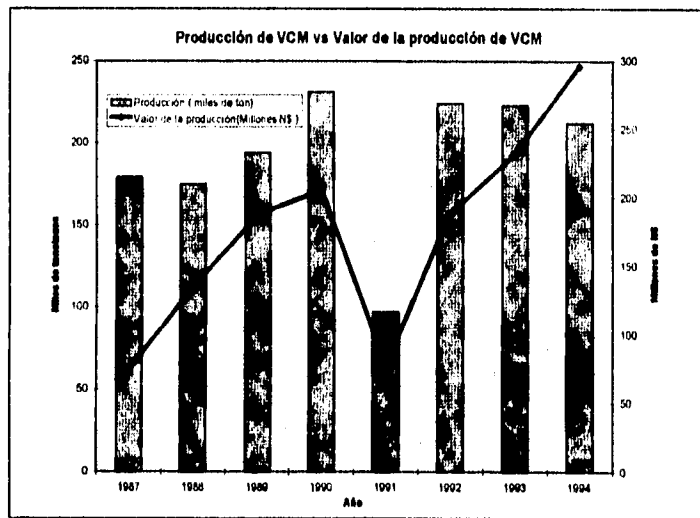


Figura 2.6: Producción de VCM vs Valor de la producción de VCM.

El 1991 la producción de VCM se redujo dramáticamente debido a un siniestro que afectó las instalaciones de derivados clorados 3 en el complejo petroquímico de Pajaritos Veracruz, que incluía la planta de cloruro de vinilo 3; la reconstrucción de las plantas fué exitosa porque se realizó en un plazo muy corto, la planta de cloración directa 3 reanudo sus operaciones en mayo de ese mismo año, cloruro de vinilo 3 en noviembre y oxiclорación 3 en diciembre.¹⁷⁾

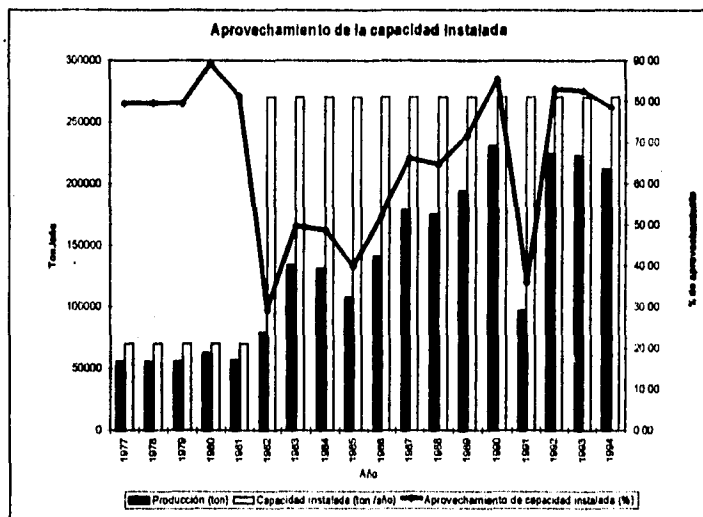


Figura 2.7: Aprovechamiento de la capacidad instalada de VCM.

Para satisfacer la demanda del mercado las importaciones de VCM en ese año aumentaron considerablemente. Desde 1982 la capacidad instalada de VCM es de 270,000 ton/año, pero existe un proyecto desde el año de 1991 de rearreglo de la planta de cloruro de vinilo 3, el cual incrementaría la capacidad instalada en 100,000 ton/año, encontrándose en ingeniería en el año de 1992, pero debido a los cambios en la estructura interna de Pemex este proyecto se encuentra detenido a la fecha.^{17), (11)}

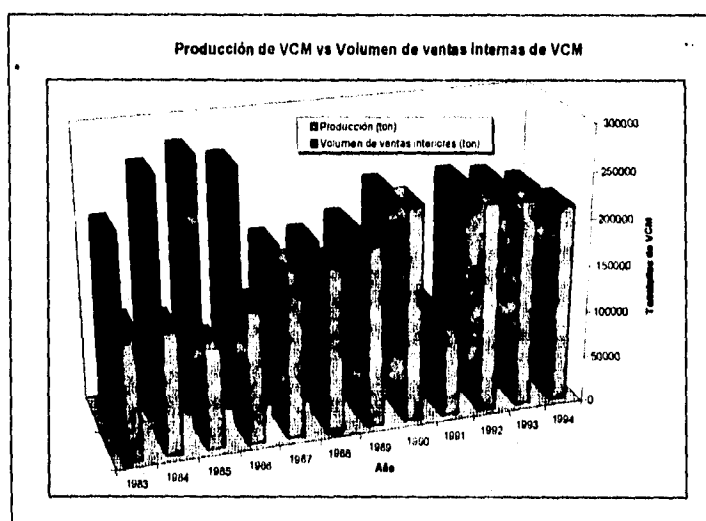


Figura 2.8: Producción de VCM vs volumen de ventas internas.

La producción de VCM no ha logrado satisfacer la demanda interna del país, la cual está en aumento ya que se produce PVC para exportación. En los últimos 3 años se ha comenzado a exportar VCM a los Estados Unidos e Inglaterra, pero son cantidades relativamente pequeñas, así en 1992 se exportaron 65 toneladas, en 1993, 6,750 ton. y en 1994 6,000 ton. ^{(10), (11)}

Año	Producción de VCM (toneladas)	Consumo aparente (toneladas)	Importaciones del país de VCM (toneladas)	Capacidad instalada (ton/año)
1980	62,470	157,916	95,446	70,000
1981	56,899	149,871	92,972	70,000
1982	79,384	163,084	83,700	270,000
1983	134,357	233,158	98,801	270,000
1984	131,516	270,183	138,667	270,000
1985	107,751	288,221	180,470	270,000
1986	141,295	280,295	139,000	270,000
1987	178,808	320,904	142,096	270,000
1988	175,002	307,578	132,576	270,000
1989	193,849	316,921	123,072	270,000
1990	230,733	319,557	88,824	270,000
1991	97,443	355,597	258,154	270,000
1992	224,317	346,709	122,392	270,000
1993	223,000	363,905	140,905	270,000
1994	212,000	375,392	169,281	270,000

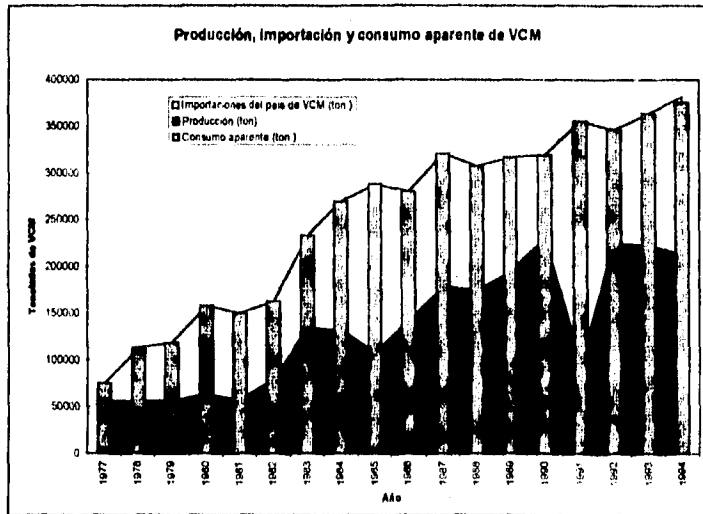


Figura 2.9: Producción, importación y consumo aparente de VCM.

2.2.2 Panorama nacional del PVC.

Los inicios de la industria del PVC en México se dan desde 1955 y con un gran desarrollo a partir de 1983. Debido al gran crecimiento de esta industria, la capacidad instalada ha ido en aumento en los últimos años. Las principales empresas productoras de PVC en México son actualmente 4: Grupo Primex, Policyd, Polimeros Corporativo Emp. y Altaresin.

La principal actividad de Policyd está enfocada a la producción de PVC homopolímero por emulsión y suspensión, Polimeros Corporativo está enfocada a la producción de PVC homopolímero por emulsión, suspensión y masa; Altaresin y Grupo Primex están enfocados a la producción de homopolímero por suspensión.^{(8), (12)}

El 97% de la producción de PVC está enfocada a la producción de homopolímero y el 3% restante para obtener el copolímero de Cloruro-Acetato de Vinilo.

Estadísticas de PVC Homopolímero					
Año	Producción (toneladas)	Exportación (toneladas)	Importación (toneladas)	Consumo aparente (ton.)	Capacidad instalada (ton./año)
1984	251,251	121,519	1,968	131,700	282,000
1985	262,883	116,389	2,157	148,651	282,000
1986	264,806	148,186	4,150	120,770	301,500
1987	283,745	161,004	4,251	126,992	306,000
1988	272,666	148,887	5,977	129,756	308,000
1989	287,536	151,699	12,565	148,402	308,000
1990	309,201	170,074	11,500	150,627	308,000
1991	375,008	242,479	14,776	147,305	398,000
1992	401,866	244,902	15,509	172,473	458,000
1993	394,511	168,847	8,823	234,487	437,000
1994	345,897	132,740	16,575	229,732	437,000

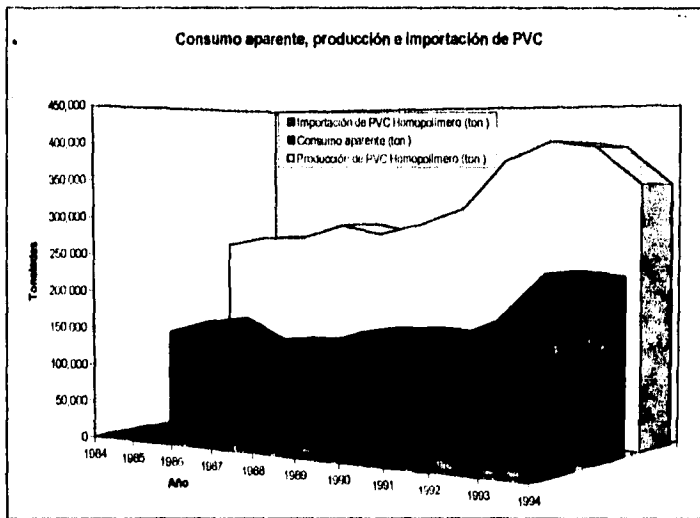


Figura 2.10: Consumo aparente, producción e importación de PVC.

Las importaciones de PVC han tenido incrementos considerables durante los últimos 5 años, pasando de 11,500 ton. en 1990 a 17,000 toneladas en 1994.⁽¹¹⁾

Las exportaciones de PVC se mantuvieron en aumento hasta el año de 1992, posteriormente disminuyeron dramáticamente en los últimos años, así en 1992 se exportaron 245,000 toneladas de PVC y en 1994 solamente 133,000 ton. Esto representa una disminución de más de 100,000 ton. en tan solo 2 años.^{(10), (11)}

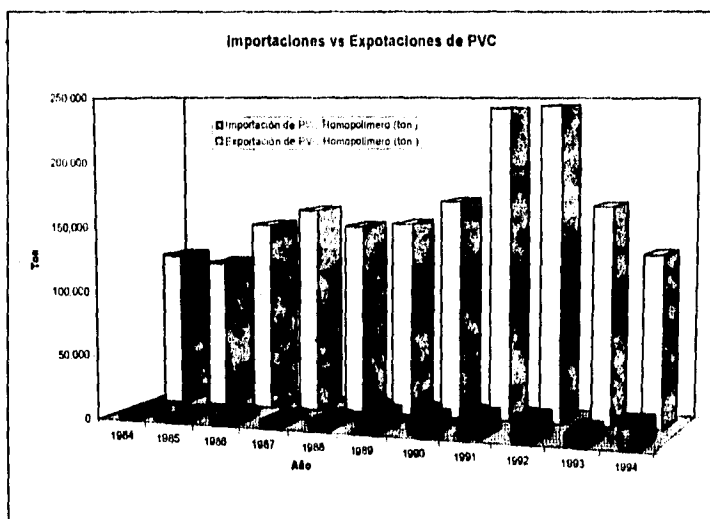


Figura 2.11: Importación Vs Exportaciones de PVC.

Año	PVC por emulsión	PVC por emulsión, 50% resina	PVC por emulsión (30 micras)	PVC (disp. acuosa) Con viscosidad menor de 200cp
1988	1,456	487	804	386
1989	5,829	518	785	1,020
1990	4,721	497	149	547
1991	6,060	671	756	999
1992	5,840	575	114	1,734
1993	780	510	147	2,302
1994	725	272	97	2,971
1995	186	87	19	390

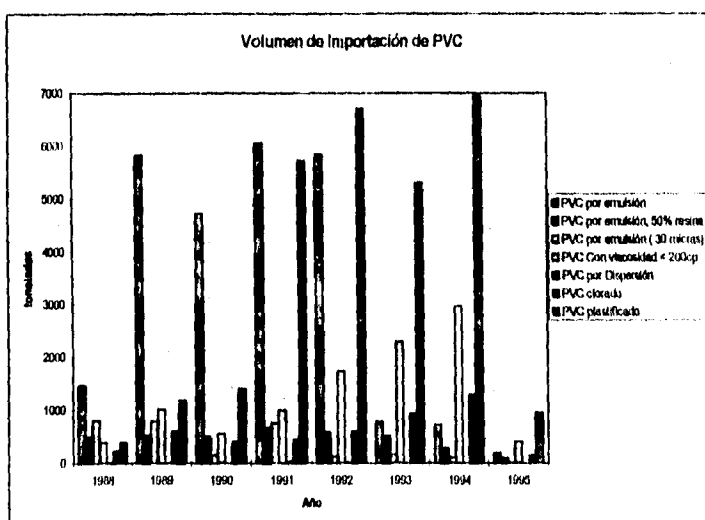


Figura 2.12: Volumen de importación de PVC.

Volumen de las importaciones de PVC y copolímeros (toneladas) ⁽¹⁰⁾					
Año	PVC por Dispersión	PVC clorado	PVC plastificado	VCM-VAM	VCM-VAM sin carga
1988	13	213	388	32	512
1989	5	592	1,183	52	176
1990	0	405	1,398	135	218
1991	20	435	5,714	167	275
1992	12	597	6,716	331	311
1993	4	926	5,301	358	155
1994	0	1,293	6,957	462	261
1995	0	135	949	64	98

Dentro de las importaciones de PVC, el PVC plastificado es el que tiene mayor volumen, siendo el mayor exportador los Estados Unidos con el 94% del PVC plastificado.⁽¹⁰⁾

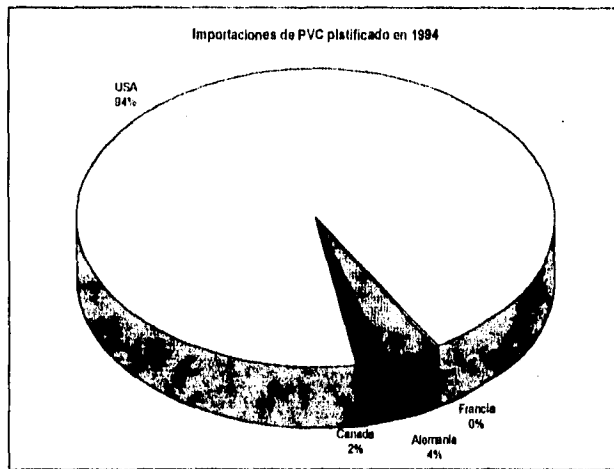


Figura 2.13: Importaciones de PVC plastificado en 1994.

Le sigue el PVC con una viscosidad menor de 200 cp en dispersión acuosa, el mayor exportador es nuevamente los Estados Unidos.⁽¹⁰⁾

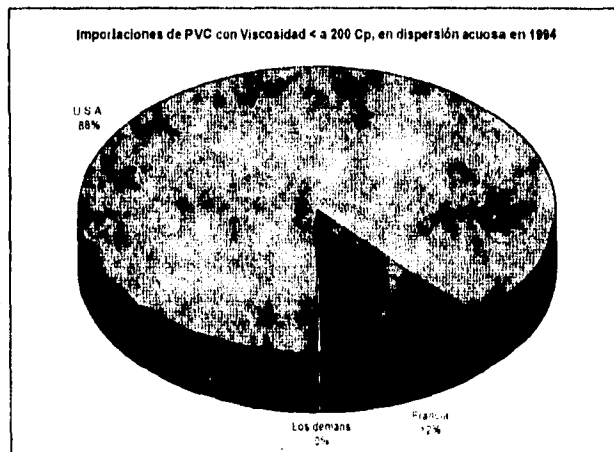


Figura 2.14: Importaciones de PVC con viscosidad menor a 200cp en dispersión acuosa, en 1994.

Con lo que respecta al PVC clorado, siendo los Estados Unidos el único proveedor, es el tercero en importancia en relación al volumen de importación.

El PVC por emulsión ocupa el cuarto lugar en volumen de importación.⁽¹⁰⁾

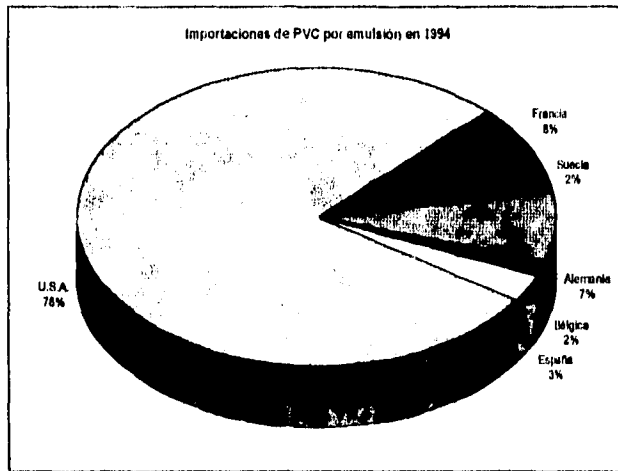


Figura 2.15: Importaciones de PVC por emulsión en 1994.

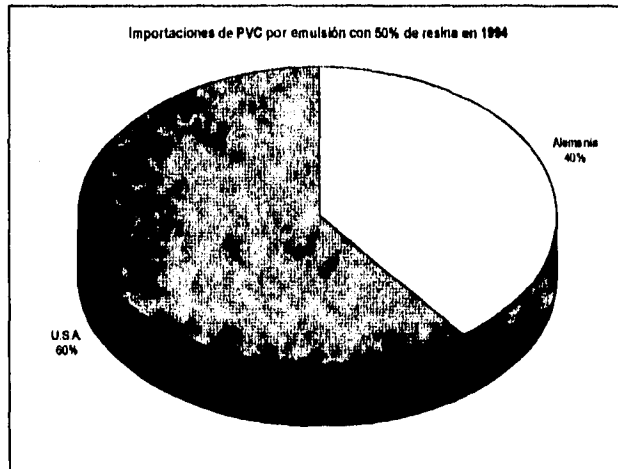


Figura 2.16: Importaciones de PVC por emulsión con 50% de resina y 50% Dióxido de Titanio en 1994.

Las siguientes tablas muestran el valor de las importaciones de los diferentes tipos de PVC y copolímeros⁽¹⁰⁾

Valor de las Importaciones de PVC (dólares)				
Año	PVC por emulsión	PVC por emulsión 50% resina	PVC por emulsión (30 micras)	PVC disp. acuosa Con viscosidad Menor de 200cp
1988	2,000,209	729,620	1,085,181	207,861
1989	5,172,834	758,051	1,264,015	1,264,227
1990	4,672,169	739,233	222,714	570,062
1991	5,685,847	827,575	1,109,153	840,805
1992	6,291,183	699,679	112,252	1,872,381
1993	851,138	557,075	212,754	2,557,725
1994	1,049,068	334,790	97,358	3,430,953
1995	330,225	110,052	16,795	531,706

Valor de las importaciones de PVC y copolímeros (dólares)					
Año	PVC por Dispersión	PVC clorado	PVC Plastificado	VCM-VAM	VCM-VAM sin carga
1988	18,677	311,161	639,143	67,541	914,773
1989	5,637	871,660	1,768,692	121,008	403,847
1990	0	499,797	2,180,870	263,020	522,516
1991	24,533	579,287	6,507,994	604,466	564,466
1992	16,732	649,520	7,047,563	548,097	599,141
1993	312	865,620	5,223,974	673,990	297,509
1994	0	1,326,317	7,197,389	881,203	410,800
1995	0	171,000	1,382,049	193,387	153,476

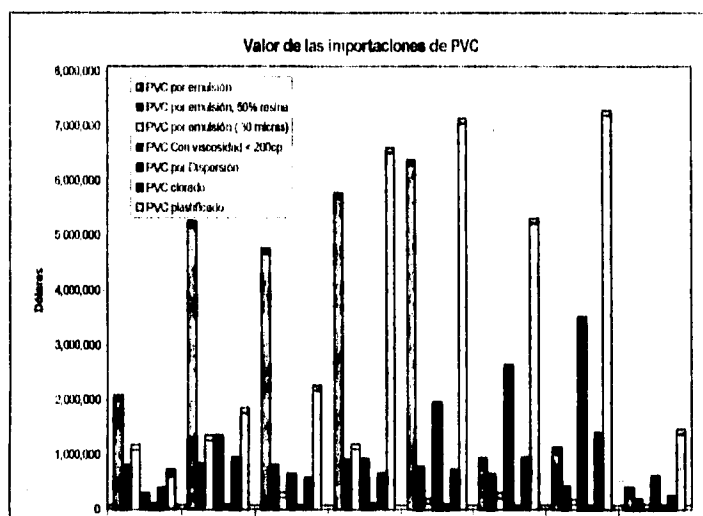


Figura 2.17: Valor de las importaciones de PVC.

Las exportaciones de México de PVC están integradas principalmente por PVC sin mezclar, PVC sin plastificar y PVC plastificado; además del copolímero de Cloruro- Acetato de Vinilo; le siguen en menor cantidad los demás copolímero de PVC.

Las cantidades de cada uno de ellos se muestran en las siguientes tablas y gráficas.⁽¹⁰⁾

Volumen de Exportaciones de PVC y copolímeros (toneladas)					
Año	PVC sin Mezclar	PVC sin plastificar	PVC Plastificado	VCM-VAM	Copolímeros
1988	17,894	7,932	69,380	41,095	0
1989	46,176	7,368	48,715	36,397	21
1990	104,074	7,644	3,684	0.021	120
1991	141,295	4,834	288	2	6
1992	199,354	6,905	141	261	22
1993	13,589	1,890	310	116	12
1994	16,208	863	190	2	0.7
1995	10,684	559	37	0	0

Valor de las Exportaciones de PVC y copolímeros (dólares)					
Año	PVC sin Mezclar	PVC sin plastificar	PVC Plastificado	VCM-VAM	Copolímeros
1988	17,615,571	8,043,360	72,041,351	38,474,143	0
1989	30,067,738	5,748,122	36,650,221	26,682,458	21259
1990	61,409,555	5,003,216	2,194,485	3	162547
1991	76,811,323	2,562,575	364,327	2,340	14030
1992	100,228,368	3,507,051	187,899	204,144	18587
1993	9,607,265	1,414,197	356,077	104,068	19032
1994	13,219,455	1,027,589	209,259	1,180	350
1995	10,363,631	747,662	32,727	0	0

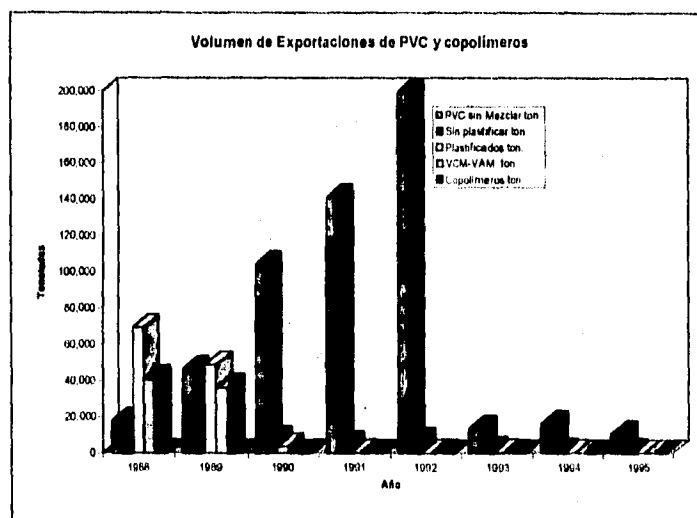


Figura 2.18: Volumen de exportaciones de PVC y copolímeros.

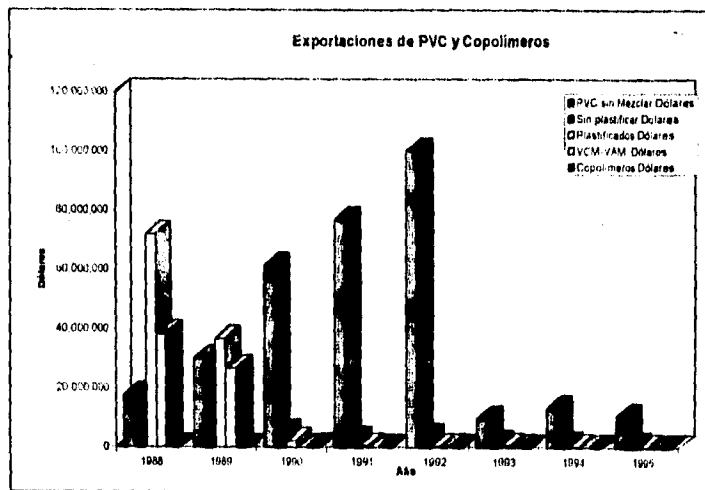


Figura 2.19: Valor de Exportaciones de PVC.

Las gráficas que a continuación se presentan, muestran los países a los cuales se está exportando el PVC en sus diferentes especificaciones durante 1994⁽¹⁰⁾.

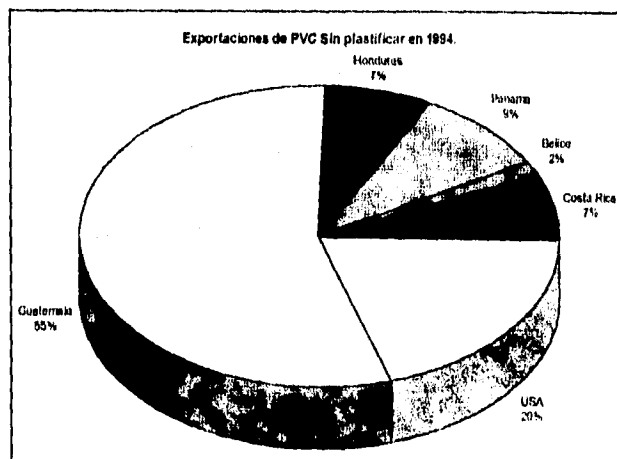


Figura 2.20: Exportaciones de PVC sin plastificar en 1994.

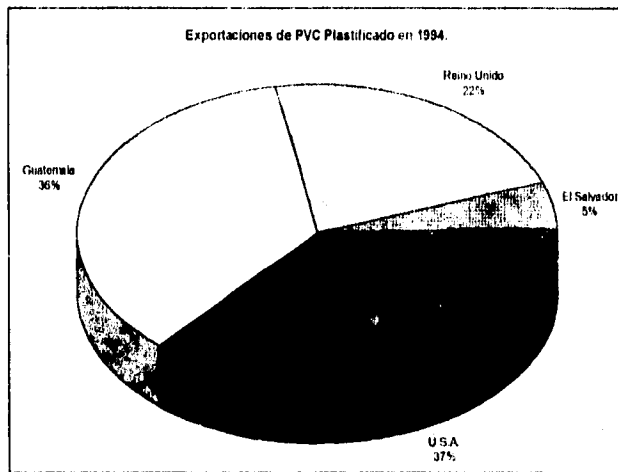


Figura 2.21: Exportaciones de PVC plástico en 1994.

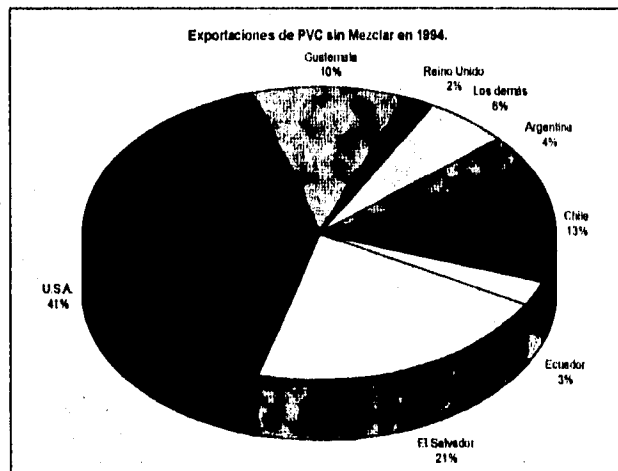


Figura 2.22: Exportaciones de PVC sin mezclar en 1994.

En México la participación comercial del PVC muestra una tendencia positiva en los sectores de construcción, principalmente en la elaboración de tubería, recubrimiento de cable y alambre como aislante eléctrico, película y envases.^{(10), (11), (12)}

Consumo de PVC por sectores	
Sector	%
Tubería	42
Laminados	7
Calzado	5
Cable y alambre	10
Pisos y loseta	4
Película	12
Plastisoles	1
Compuestos	6
Envases	9
Otros	4

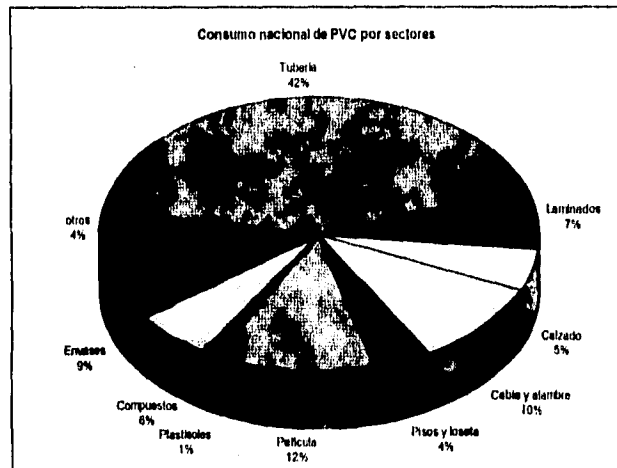


Figura 2.23: Consumo nacional de PVC por sectores:

El consumo de PVC se puede dividir en tres sectores: Rígido, Flexible y Emulsión. Los segmentos rígido y flexible están basados en PVC por suspensión y por el proceso masa.

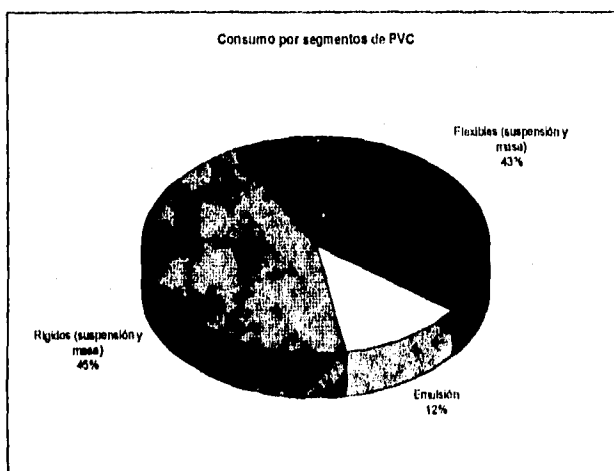


Figura 2.24: Distribución del consumo de PVC por segmentos.

El aprovechamiento de la capacidad instalada de PVC ha sido mayor que el aprovechamiento de la capacidad instalada de VCM. La producción de PVC es mayor que la producción de VCM, lo que hace necesario importar el VCM requerido para satisfacer la demanda para producir PVC.^{(11), (12)}

Aprovechamiento de capacidades instaladas de VCM y PVC		
Año	% de aprovechamiento VCM	% de aprovechamiento PVC
1984	48.71	89.10
1985	39.91	93.22
1986	52.33	87.83
1987	66.23	92.73
1988	64.82	88.53
1989	71.80	93.36
1990	85.46	100.39
1991	36.09	94.22
1992	83.08	87.74
1993	82.59	90.28
1994	78.52	79.15

El aprovechamiento de la capacidad instalada de VCM no ha sido uniforme, por el contrario el aprovechamiento de la capacidad instalada de PVC se ha mantenido relativamente uniforme a lo largo de los años.

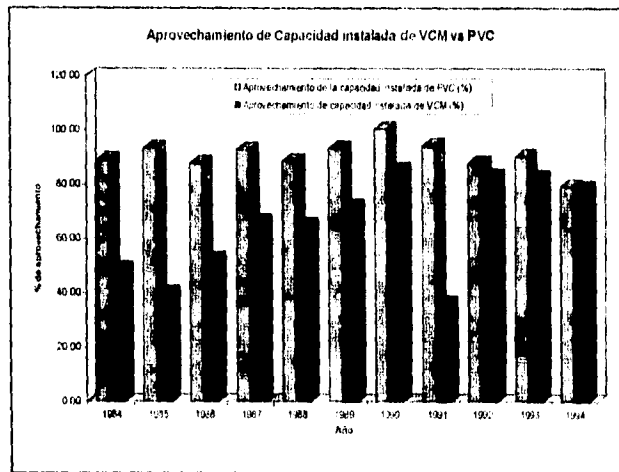


Figura 2.25: Aprovechamiento de la capacidad instalada de PVC.

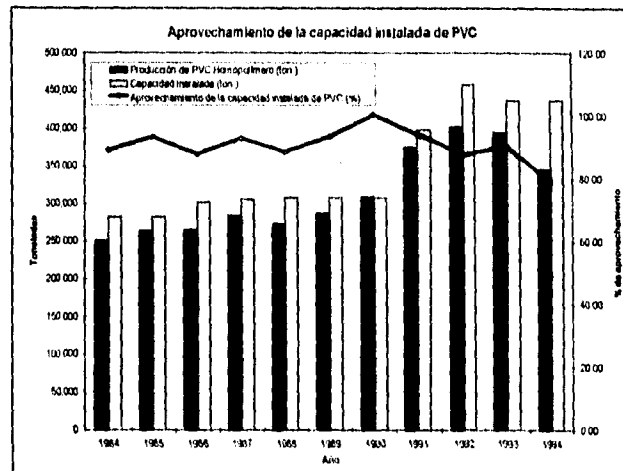


Figura 2.26: Aprovechamiento de la capacidad instalada de VCM vs capacidad instalada de PVC.

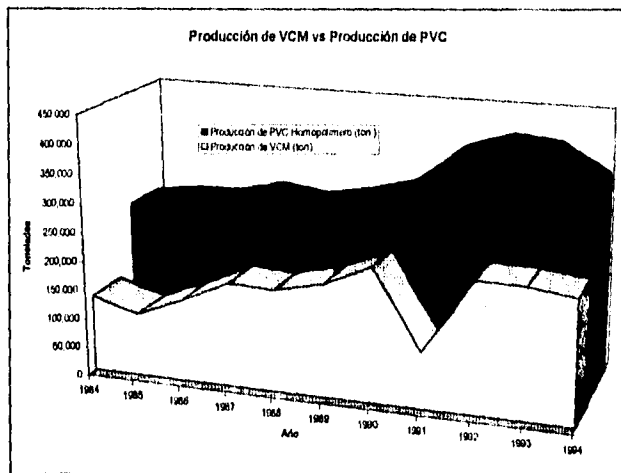


Figura 2.27: Producción de VCM vs Producción de PVC.

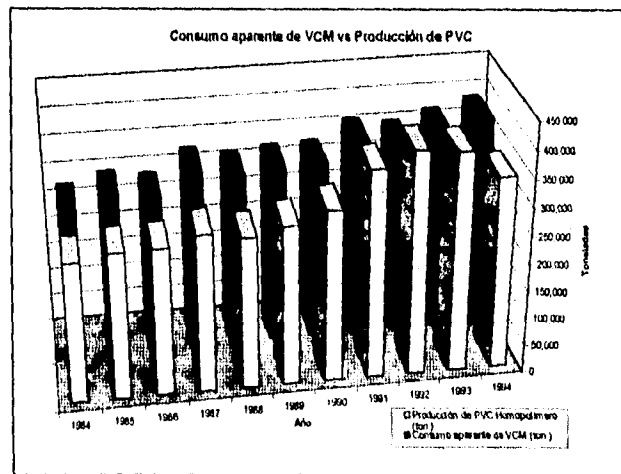


Figura 2.28: Consumo aparente de VCM vs Producción de PVC.

El PVC es una resina termoplástica, después del polietileno de baja y alta densidad, ocupa el tercer lugar dentro de los principales plásticos a nivel nacional, su participación en el mercado de resinas es alta. En 1994 la participación en el consumo aparente de resinas (termoplásticas y termofijas) fué del 12.7%, la participación en la producción de resinas termoplásticas fué del 28%.⁽¹¹⁾

Resinas Termoplásticas (ton.)				
Año	Producción	Consumo aparente	Exportación	Importación
1991	1,116,437	1,068,079	377,386	329,738
1992	1,257,096	1,195,351	384,304	322,459
1993	1,219,614	1,133,524	293,659	207,563
1994	1,236,194	1,373,218	343,773	480,797

Participación del PVC en las resinas (%)				
Año	1991	1992	1993	1994
PVC en el consumo aparente de resinas	10.74	11.53	16.3	12.7
PVC en la producción de resinas termoplásticas	33.06	31.97	32.35	27.98
PVC en el consumo aparente de resinas termoplásticas	13.08	14.43	20.69	16.73
PVC en la exportación de resinas termoplásticas	64.03	63.73	57.50	38.61
PVC en la importación de resinas termoplásticas	4.05	4.81	4.25	3.45

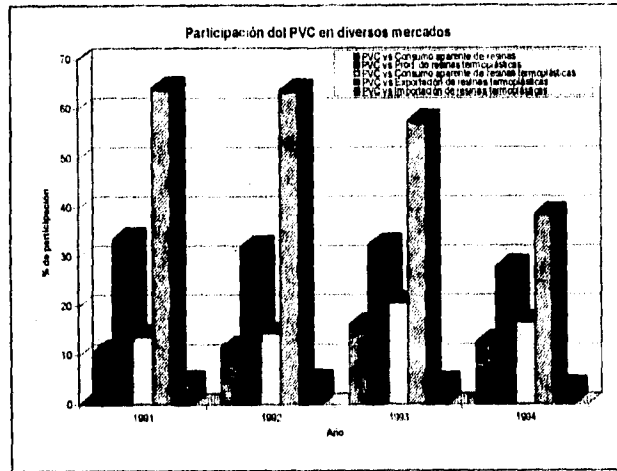


Figura 2.29: Participación del PVC en diversos mercados.

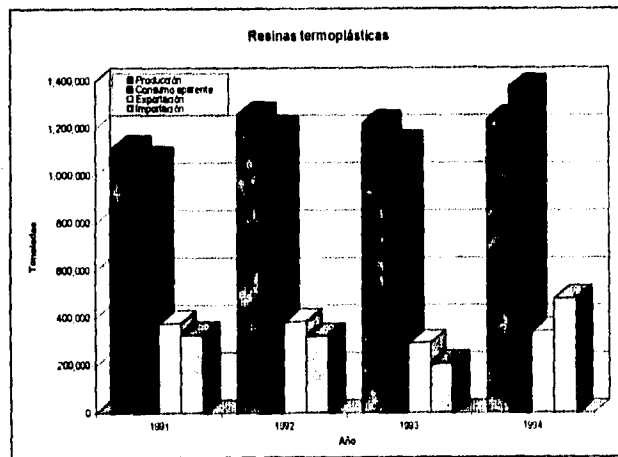


Figura 2.30: Estadísticas de resinas termoplásticas.

Por ciento de participación de las resinas		
Resinas termoplásticas	1993	1994
Policloruro de vinilo	16.3	12.7
Polimeros de estireno	10.0	9.4
Poliétertereftalato	2.2	1.6
Poliétileno de alta densidad	13.1	19.8
Poliétileno de baja densidad	24.6	25.7
Polipropileno	10.5	12.1
Total	78.6	81.3
Resinas termofijas	21.4	18.7
Total global	100	100

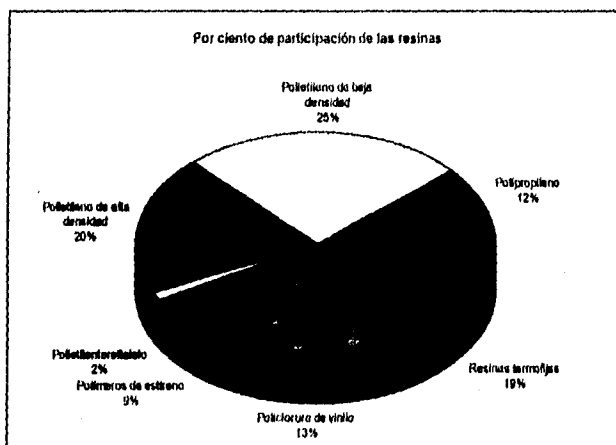


Figura 2.31: Por ciento de participación de resinas.

3.-DESCRIPCIÓN DE TECNOLOGÍAS PARA LA PRODUCCIÓN DEL MONÓMERO DE CLORURO DE VINILO. (ref. 41-52)

3.1 Procesos de manufactura.

Todos los procesos productivos de cloruro de vinilo parten del uso de un hidrocarburo como una de las materias primas. Las características de la tecnología y el proceso dependen del hidrocarburo del que parten, los cuales pueden ser: acetileno, etileno, etano y nafta.

La manufactura a partir del acetileno es relativamente un proceso simple de una sola etapa, pero el costo del acetileno es alto. En contraste, el etano es por mucho el hidrocarburo más barato. Aproximadamente el 90% de todo el cloruro de vinilo producido en el mundo se realiza mediante el proceso balanceado a partir del etileno. Otro insumo principal es el cloro, el cual es derivado casi exclusivamente a partir de electrólisis

3.2 Cloruro de vinilo a partir de nafta.

En este proceso se utiliza a la nafta como materia prima, la cual es precalentada y alimentada a un horno para efectuar una pirólisis y producir etileno. Los gases de salida, los cuales se encuentran a 860 °C y 1 atm, son enfriados para condensar los productos de aceite combustible. La corriente obtenida por domos se comprime y pasa a una torre de lavado cáustico para eliminar ácido sulfhídrico y bióxido de carbono. Los gases obtenidos de ésta torre, se alimentan a una columna de secado y posteriormente a una unidad absorbidora de etano; después son alimentados a un reactor catalítico para eliminar huellas de acetileno. Esta corriente se alimenta a un reactor para hacerlo reaccionar con cloro y producir dicloroetano, el cual es purificado en una columna de destilación.⁽⁴²⁾

La corriente de dicloroetano puro se condensa, almacena y alimenta a un horno de pirólisis para producir cloruro de vinilo y ácido clorhídrico. Las conversiones que se obtienen en el horno son del 55-60 %, con una selectividad del 95 %.

La corriente obtenida, que se encuentra aproximadamente a 535°C, es enfriada y alimentada a un sistema de purificación, el cual está formado por tres columnas de destilación. En la primera de ellas se elimina el ácido clorhídrico por domos; en la segunda es eliminado por el fondo el EDC sin transformar, el cual es recirculado al horno de pirólisis, mientras que el cloruro de vinilo que sale por el domo se condensa y es alimentado a la última columna para purificar el producto.

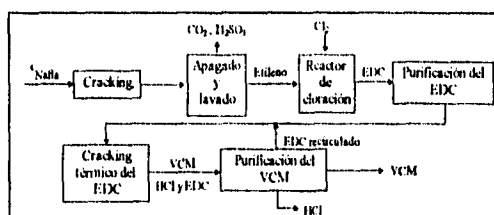
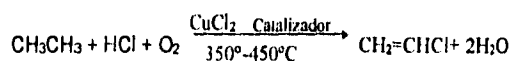


Figura 3.1: Proceso a partir de Nafta.

3.3 Cloruro de vinilo a partir de etano.

Un número de patentes tratan la conversión del etano a EDC y/o a VCM. Muchas de estas reacciones involucran oxiclорaciones a altas temperaturas, tales como:



Por otra parte, estos procesos presentan varias desventajas, la más importante es su simetría molecular ya que la adición del cloro produce una elevada anchura en su espectro; incluye también bajas selectividades, bajas conversiones y dificultad en las condiciones de operación, tales como sublimación del catalizador CuCl_2 .

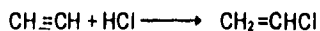
Las rutas más prometedoras parecen estar basadas en una oxiclорación a alta temperatura con el uso de un catalizador especial para mejorar la selectividad del cloruro de vinilo y hacer un mejor uso de los subproductos tales como etileno, cloruro de etilo y EDC. El etileno puede ser clorado para obtener EDC y recirculado junto con el cloruro de etilo. Otros hidrocarburos clorados formados en pequeñas cantidades, tales como dicloroetilenos, pueden ser incinerados para recobrar el cloro como HCl.

El diseño del reactor de oxiclорación presenta un severo reto en términos de materiales de construcción, debido a que la temperatura de reacción puede ser mayor a 500°C , donde el cloro es muy agresivo para los materiales de construcción comunes.

Actualmente existe solo un proceso llamado Transcat, el cual se describe posteriormente en este capítulo.^{(42), (51)}

3.4 Cloruro de vinilo a partir de acetileno.

El proceso industrial para la obtención de cloruro de vinilo se basa en la adición de cloruro de hidrógeno al acetileno. La vinilación del cloruro de hidrógeno transcurre según la siguiente reacción:



Para la obtención técnica del cloruro de vinilo a partir del acetileno, tiene que emplearse esta materia prima pura. El análisis del acetileno en base seca usado comercialmente es el siguiente:

- Acetileno 98.2 % en peso
- Etileno 0.003
- Ácido Sulfhídrico 0.0001
- Fósforos 0.0025
- Fosfina 0.0302
- Amoniaco 0.0052
- Bióxido de Carbono 0.0037

catalizadoras comunes tales como fosforos, sulfuros y compuestos de arsénico. El cloro debe ser excluido por el peligro de que se formen componentes cloro acetilénicos explosivos.⁽⁴²⁾

Como la reacción entre el acetileno y el cloruro de hidrógeno no arranca hasta los 80°C, hay que empezar por calentarlo con aceite térmico. En cuanto la reacción se inicia se desprende calor, entonces se emplea el aceite como refrigerante y se regula de manera que la temperatura en los tubos de contacto sea de unos 135°C.

Usualmente un pequeño exceso de HCl es usado sobre las cálculos estequiométricos. La conversión de acetileno es del 96-97% y la selectividad del cloruro de vinilo es buena (más del 98%) y la única reacción secundaria significativa es la adición de HCl a cloruro de vinilo para formar 1,1-dicloroetano. Cualquier humedad en el sistema reacciona con el cloruro de vinilo para formar acetaldehidos y HCl.

Por cada 540 Kg. de ácido clorhídrico y 400 Kg. de acetileno, se obtiene como rendimiento comercial, 912 Kg. de cloruro de vinilo y 10.5 Kg. de subproductos clorados.⁽⁴²⁾

3.5 Cloruro de vinilo a partir de etileno.

El etileno puede ser convertido a cloruro de vinilo en una sola etapa, sin airear el intermediario dicloroetileno proveniente tanto por cloración como por oxiclación. Los procesos de cloración directa requieren de una alta temperatura (290 a 500°C). Se recomienda el uso de techos con fluidos inertes para la transmisión de calor y la dilución de gases en los alimentadores.

Si un reactor de oxiclación es operado arriba de los 350°C se forman cantidades substanciales de cloruro de vinilo.

Los problemas comunes de los procesos directos son: selectividad pobre del cloruro de vinilo y una producción substancial de subproductos clorados, muchos de los cuales no tienen utilidad comercial directa. Esto ha limitado substancialmente la aplicación industrial de procesos de conversión directa.⁽⁴¹⁾

Sin embargo hay al menos una instancia donde el proceso es llevado hasta una escala industrial, aquí los subproductos son convertidos en unidades de proceso para producir pequeñas cantidades de productos, tales como cloruro de vinilidieno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y percloroetileno. El proceso se dice que es suficientemente flexible para responder a la variación de demandas del mercado por el cloruro de vinilo y varios de sus derivados.

Con esta excepción sin embargo, el proceso normal basado en etileno para producir cloruro de vinilo es mediante el dicloroetano (EDC), el cual se clasifica como uno de los químicos de mayor consumo en el mundo, y también una gran proporción de este es utilizado para hacer cloruro de vinilo. El llamado proceso balanceado que produce cloruro de vinilo a partir de etileno y cloro, produce alto rendimiento mediante el método de reacciones separadas de la cloración directa, oxiclación y la pirólisis del EDC.⁽⁴⁶⁾

Desde 1965 virtualmente todos los diseños de plantas de VCM han sido basados en materiales crudos de etileno y cloro, también llamados procesos balanceados.



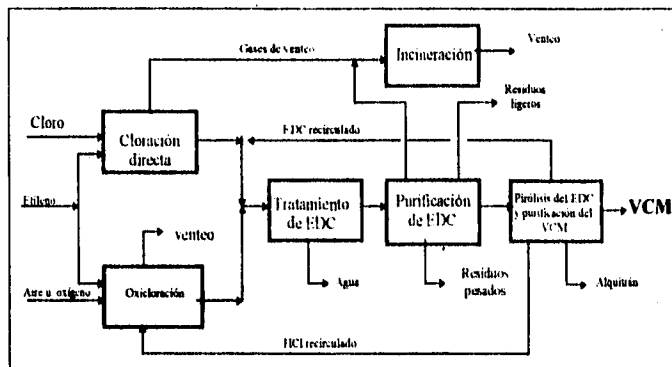
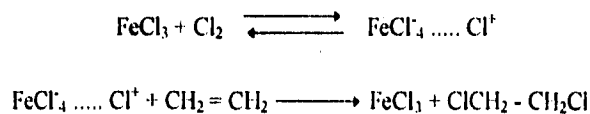


Figura 3.3: Proceso balanceado.

3.5.1 Cloración directa.

El etileno reacciona con cloro para producir 1,2-Dicloroetano (EDC). Normalmente el EDC líquido es usado como un producto intermediario y es empleado como medio de reacción en esta sección; en algunas ocasiones se utiliza la agitación mecánica para promover la solubilidad. La relación molar entre el cloro y el etileno existente varía entre 0.96 y 0.98; reaccionando aproximadamente el 99% de cloro y del 95-98% de etileno. La reacción es una reacción homogénea catalítica en fase líquida. El calor producido de la reacción exotérmica es removido a través de enfriadores o a través de vaporizadores que están contenidos en el reactor, este calor es empleado para producir vapor de agua, las temperaturas del vapor son controladas en un rango de 55°C a 66°C. Este control en la temperatura sirve para evitar que los gases se escapen o que ocurran reacciones explosivas.⁽⁴³⁾

Se utiliza el cloruro férrico como un catalizador de alta eficiencia y selectividad en esta reacción; pequeñas cantidades de algunos compuestos inorgánicos normalmente presentes en la alimentación del reactor sirven para promover la formación del cloruro férrico. La reacción del catalizador se realiza a través de un mecanismo polar, por la cual se polariza al cloro. La molécula de cloro polarizada actúa como un agente electrofílico para atacar la doble ligadura del etileno, facilitando así la adición del cloro.⁽⁴⁶⁾



La reacción de cloración directa se puede llevar a cabo mediante un ligero exceso de etileno o cloro, dependiendo del método disponible para el manejo de efluentes gaseosos del reactor.

El oxígeno, frecuentemente presente como impureza en el cloro, también incrementa la selectividad en el EDC por inhibición de radicales libres que dan 1,1,2- tricloroetano. La conversión del componente es usualmente del 100% y la selectividad para el EDC es mayor del 99%. El EDC, proveniente del reactor de cloración directa, es lo suficientemente puro para la pirólisis, excepto en aquellos casos en los que contiene cloruro férrico, el cual puede ensuciar el reactor de pirólisis. El cloruro férrico puede ser removido por adsorción de carbón activado u otros sólidos, o también mediante un reactor de ebullición, llevando al EDC por arriba de su punto de ebullición, aproximadamente a una temperatura de 110°C.

El cloro tiene que ser alimentado libre de humedad, para tener un control adecuado de temperatura al mezclar los reactivos y así asegurar una temperatura uniforme en el reactor. Con estas condiciones de control, puede ser usado el acero al carbón satisfactoriamente, como material de construcción del reactor y el equipo auxiliar. Para prevenir el ataque por la humedad residual del cloro sobre el acero cuando la unidad no esté en operación, o se encuentre en un paro programado, se debe emplear una unidad de secado o una unidad libre de cloro.^{(46), (17)}

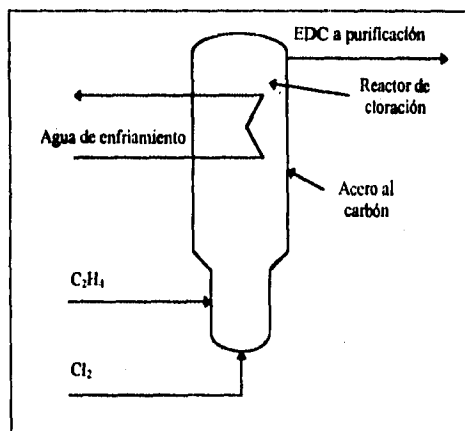
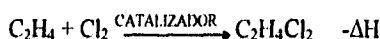
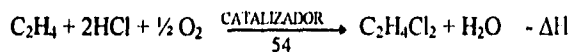


Figura 3.4: Reactor de cloración directa.

3.5.2 Oxidación del etileno.

Este proceso está basado en producir VCM a base de etileno. En esta reacción el HCl reacciona con etileno y oxígeno en presencia de un catalizador, como se muestra en la ecuación:



El oxígeno requerido para la reacción puede ser suministrado tanto en forma de aire como en forma pura.

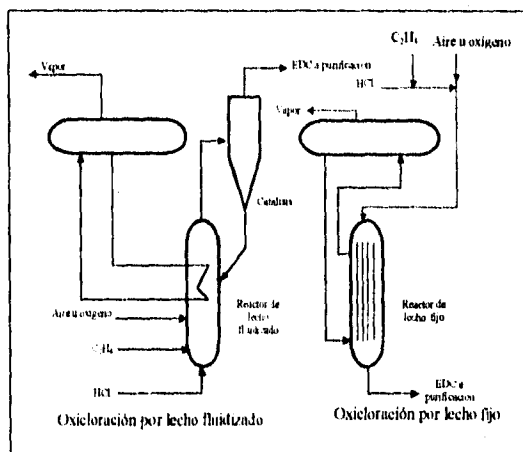
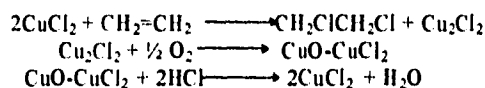


Figura 3.5: Oxiclación del etileno.

El cloruro de hidrógeno, etileno y oxígeno combinados en fase gaseosa para formar EDC y agua con catalizador Deacon modificado (es una manera de producir cloro a partir de cloruro de hidrógeno por la oxidación de este con oxígeno sobre un catalizador de cloruro de cobre), parece ser el proceso de oxiclación más usado. Las mayores ventajas de la oxiclación de etileno comparada con la conversión Deacon clásica del ácido clorhídrico a cloro, son que la temperatura de reacción requerida es demasiado baja y que la reacción procede a completarse en vez de ser limitada por el equilibrio del Deacon.⁽⁴²⁾

El catalizador utilizado es el cloruro de cobre, normalmente impregnado en un soporte de alúmina. Se ha desarrollado procesos de lecho fijo y fluidizado, pero se cree que los mecanismos son similares en ambos casos. El primer paso consiste en la reducción de cloruro cúprico a cloruro cuproso, mediante la formación de un complejo, seguido por la oxidación de las sales cuprosas a un cloro oxidado que en su momento se vuelve a convertir al estado cúprico debido al HCl.



Bajo las condiciones de operación del reactor, el catalizador forma parte de una mezcla de cloruros cuprosos y cúpricos. Se cree que la formación compleja o reducción cúprica es cinéticamente limitada, un mecanismo de reacción alternativo ha sido sugerido tomando en cuenta la formación de óxido de etileno como un intermediario.

Las patentes y otros datos publicados a menudo cubren un amplio margen de posibles temperaturas de operación, pero el margen práctico es limitado de 200 a 260°C. Temperaturas

más bajas dan una actividad del catalizador insuficiente, más altas exceden la formación de subproductos no deseables. El rango de presiones es también limitado.

Un rango considerable de otros compuestos son encontrados en el efluente del reactor a parte de los productos principales y reactivos que no reaccionaron. Los subproductos típicos son: cloroetileno formado por la adición directa del etileno y el HCl, cloruro de vinilo de la pirólisis de EDC, 1,1-dicloroetano formado por la adición del HCl al VCM, 1,1,2-tricloroetano de la sustitución de la cloración del EDC u oxiclación del cloruro de vinilo, otros productos de sustitución formados por la pirólisis como son el di, tri y percloroetileno, tetra y pentacloroetano.

Entre el 1 y el 5% del etileno es convertido por acción directa de óxidos de carbono. Finalmente se forman cloroaldehidos, algunos de los cuales se descompondrán en cloroformo o en tetracloruro de carbono. Otros subproductos se pueden formar por las impurezas en la alimentación.⁽⁵¹⁾

Para catalizadores de lecho fluidizado, una gran superficie de alúmina (arriba de los 100 m²/g.) es el material de soporte preferente. Tiene buena resistencia al desgaste por fricción y fluye excelentemente bien. Técnicas exitosas de fabricación de catalizadores aseguran un buen control de la distribución del tamaño de partículas (de 20-200 µm esferas preferentemente), volumen de poro, y una impregnación de carga uniforme. Los catalizadores de lecho fijo también son a menudo de alúmina de gran área, producidas como tabletas o esferas con un diámetro de entre 3 a 8 milímetros; sin embargo otros materiales como la sílica también pueden ser usados.

Los catalizadores recientes normalmente contienen cloruro cúprico puro como el principal ingrediente activo. La carga varía pero se mantiene en el margen de 3 a 10 % del peso del cobre. Las cargas altas dan un catalizador más activo y productivo, pero hacen que el control de temperatura sea más difícil en reactores de lecho fijo y en procesos de lecho fluidizado parece adversamente afectar el comportamiento de la fluidización. Varios catalizadores ahora en uso comercial contienen cloruro de potasio como un cocatalizador (hasta un 2% del peso del potasio) Esto reduce toda actividad del catalizador pero tiene una influencia preponderante en la reducción de la velocidad cinética de las reacciones de oxidación directa. Además el uso del potasio permite a un fabricante de catalizadores el incremento de carga de cobre (para restaurar toda actividad) y para iniciar un mejoramiento en la selectividad del etileno hacia el EDC.⁽⁴¹⁾

La literatura de patentes contiene muchas referencias de los beneficios de otras sales de remplazo o adición a el cloruro de potasio. En particular, los méritos de varias tierras raras son discutidas. No se conoce si alguno de estos catalizadores ha encontrado utilidad comercial prolongada. Actualmente, el cloruro de magnesio ha sido utilizado como un sustituto para el KCl en catalizadores comercialmente disponibles.

La pureza de los alimentadores de un reactor de oxiclación es importante. El etileno es normalmente de la misma composición que la alimentación de la cloración directa y no presenta problemas. Similarmente el oxígeno proveniente tanto de aire comprimido como un gas puro de una planta de licuefacción, no requiere de más tratamientos. Por otro lado, el vapor de HCl reciclado proveniente de la sección de pirólisis contiene algo de acetileno que reaccionará para formar un cierto margen de subproductos.

Existen varios procesos licenciados para remover el acetileno, tanto por hidrogenación del etileno como por hidroclicloración del cloruro de vinilo antes de la etapa de separación del ácido clorhídrico. En un complejo químico, conteniendo otras plantas de producción de hidrocarburos

clorados, es común encontrar diferencias substanciales de HCl del sistema de oxícloración, reemplazando una cantidad equivalente de cloro a la cloración directa. Debe ser hecha una cuidadosa inspección de la calidad del ácido clorhídrico importado; las sustancias catalizadoras tales como sulfuros y fluoruros deben ser excluidas.

Los reactores de lecho fluidizado son típicamente cámaras cilíndricas verticales conteniendo una placa perforada de soporte para el catalizador, además de enfriadores internos para remover el calor de la reacción, usualmente para generar vapor a presiones en el rango de 10-20 atm, pero algunas veces se usan los aceites transmisores de calor, además de ciclones para recuperar catalizadores perdidos. Los reactores de lecho fluidizado tienen muchas ventajas en este sistema. Las operaciones isotérmicas pueden ser fácilmente iniciadas con un catalizador bien fluidizado dando un coeficiente total de transmisión de calor a los enfriadores en el rango de 250 a 500 W/m²K^{(11), (48)}

Este estricto control del rango máximo de temperaturas, entre la temperatura más alta del catalizador y la más baja temperatura externa de los enfriadores (de 245 a 210 °C) permite el uso de materiales de construcción baratos. El acero inoxidable y aun hasta el acero común es normalmente usado para la carcasa del reactor y los tubos de enfriamiento; sin embargo, procesos de presiones superiores pueden usar tubos de aleación de níquel debido al alto punto de rocío de la mezcla HCl - Agua. Las aleaciones son comúnmente empleadas para la placa del soporte del catalizador y para las partes que son vulnerables a las bajas temperaturas o a la corrosión.⁽¹⁷⁾

Los reactores de lecho fijo requieren de intercambiadores de calor tubulares muy largos. El catalizador es empacado dentro de los tubos los cuales están sostenidos verticalmente entre las series de tubos fijos desde arriba hasta abajo. Tendrá varios miles de tubos, normalmente de cinco centímetros de diámetro nominal. El empaque uniforme para asegurar un fluido de gas constante en cada tubo es muy importante. Los tubos son revestidos de acero cuyo vapor es generado para remover el calor de la reacción.⁽⁴¹⁾

Los tubos del reactor de lecho fijo tienen gradientes de temperatura tanto radiales como axiales. El control del punto de calor es iniciado mediante la producción de varias formulaciones de catalizadores diferentes con grados de actividad variados. Esto es realizado variando tanto la concentración de cobre como por la dilución apropiada con materiales inertes. Esto es usual para tener baja actividad del catalizador en la entrada, incrementando hasta un máximo en la salida. A menudo existe más de un reactor con la alimentación de aire u oxígeno en cada etapa debido a que los tubos del reactor de lecho fijo son expuestos a variaciones de temperatura más amplias en combinación con la instrumentación requerida para localizar la alimentación entre las etapas, el costo de capital de un proceso de lecho fijo excede a uno de lecho fluidizado. Sin embargo, una vez que el sistema ha sido puesto en servicio, se puede esperar una alta eficiencia y una operación sin problemas por varios meses.

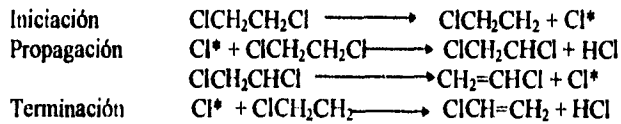
3.5.3 Pirólisis.

La pirólisis del EDC puede ser catalítica, en presencia de sólidos granulares inertes y no catalítica.

El EDC producido en la sección de cloración directa junto con el EDC reciclado de la sección de purificación de EDC, libre de residuos ligeros y pesados, es vaporizado en un rango de temperaturas de 425-550 °C, y aproximadamente a la presión atmosférica. Este es alimentado a un

horno eficiente, con un tiempo de residencia corto, donde es sometido a una deshidrocloración térmica o pirólisis, para la obtención del VCM y HCl (gaseoso). Aproximadamente 0.6 Kg. son producidos de HCl por cada Kilogramo de VCM.⁽¹¹⁾

La pirólisis térmica de EDC ocurre como una reacción homogénea de primer orden, con una cadena de radicales libres. El mecanismo de reacción aceptable, involucra los siguientes cuatro pasos:



Para prevenir la excesiva corrosión del ácido clorhídrico, antes de entrar a la pirólisis, es necesario que el EDC sea lavado, neutralizado con solución cáustica y secado.

La siguiente figura muestra el sistema del proceso de pirólisis del EDC para la formación del VCM.⁽¹²⁾

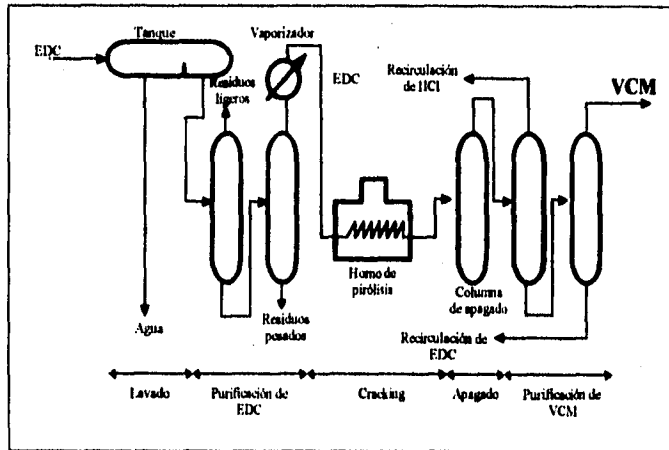


Figura 3.6: Pirólisis del EDC.

Algunos procesos no catalíticos operan a bajas presiones de entre 5 a 10 atmósferas. Se puede emplear carbón activado granulado que se impregna con sales de cloro para obtener algunos efectos catalíticos y entonces son empacados en los tubos de pirólisis de algunas unidades comerciales.⁽¹⁴⁶⁾



El uso de presiones de 25 a 30 atmósferas durante la pirólisis a temperaturas de 500 a 550 °C provee una mejor transferencia de calor, reduce el tamaño del equipo y facilita la separación de HCl del producto por destilación fraccionada.

El horno opera a temperaturas y presiones moderadas. Las condiciones de operación son controladas para obtener aproximadamente un 55% de conversión del EDC por paso, para tiempos de residencia de 2 a 30 segundos, con una selectividad de VCM del 96 al 99%. El uso de nitrógeno como un iniciador provee un nivel de conversión del EDC por arriba del 92.5% a 480 °C.

Conforme el catalizador se desactiva la temperatura se incrementa lentamente, ya que se depositan carbón y alquitrán en la superficie de los tubos del horno. Para reducir la formación de coque, se añaden compuestos inorgánicos a la sección de reacción del horno, bajando la temperatura de reacción y permitiendo que reaccionen con compuestos insaturados. Los subproductos de la pirólisis son relativamente menores y consisten de:

Tricloroetano, dicloroetileno, tricloroetileno, cloropreno, acetileno, etileno, cloruro de metilo, butadieno, vinil acetileno, benceno, cloruro de vinilidieno, cloroformo, tetracloruro de carbono, coque y alquitrán.

Estas impurezas que se encuentran en la corriente de salida del horno son removidas por destilación. El etileno y el acetileno, junto con el HCl, son destilados y recirculados a la sección de oxiclación; el cloruro de metilo y el butadieno son destilados junto con el cloruro de vinilo, dependiendo de la eficiencia del sistema de destilación fraccionada del VCM; para evitar la formación del cloruro de metilo, se adiciona cloro o tetracloruro de carbono a la corriente de alimentación de la pirólisis; para remover el butadieno, un contaminante que puede interferir en la polimerización del VCM, puede ser tratado con cloro, HCl anhidrido (ácido clorhídrico en fase gaseosa) o por hidrogenación selectiva. Las corrientes del venteo de gas provenientes de algunas unidades contienen pequeñas cantidades de HCl, cloruro de vinilo, etileno, metano y monóxido de carbono. Estas corrientes pueden ser sometidas a tratamiento químico o por depuración, absorción, adsorción u otros métodos para recobrar algunos productos químicos económicamente justificables. Entre las técnicas más comunes de lavado se encuentra la incineración o la combustión catalítica.

El horno de pirólisis del EDC no está sujeto a la degradación del material de los tubos, la eliminación del oxígeno tiene como resultado una reducción considerable de las incrustaciones en las paredes de los tubos. Para la selección de la aleación en los tubos del horno se toma como guía la factibilidad que tiene la formación del ácido clorhídrico en la descomposición térmica del EDC, ya que el horno requiere de descoquización periódica. Para esta sección se prefiere la aleación níquel-cromo-hierro por su gran confiabilidad durante el proceso. Esta aleación es especial para el enfriamiento de la corriente donde la corrosión de los halógenos es muy grande. La corrosión en el equipo de acero tiende a ser mayor en rehervidores, en los fondos de las columnas de destilación, platos de cachucha, condensadores, separadores de agua, válvulas, bombas y tubería.

En el sistema de purificación, la corrosión puede ser muy severa debido a la hidrólisis del cloruro de hidrógeno y a varios cloruros orgánicos. Esto puede ocurrir a temperaturas de 130°C,

formando así la dilución del ácido clorhídrico. El efluente de la pirólisis es apagado o enfriado rápidamente para evitar bajos rendimientos y que lleguen a producirse mayor cantidad de residuos pesados y alquitrán. El HCl es recuperado en un reboiler absorbedor/agotador y reciclado a la sección de oxidación del HCl.^{(41), (42)}

3.6 Aire u oxígeno para la producción de VCM.

La conversión a oxígeno ofrece cuatro grandes ventajas.⁽⁴³⁾

- Reduce el impacto ambiental
- Incremento significativo de la capacidad al mínimo costo
- Extiende la vida del catalizador
- Mejora los productos finales

La ventaja más importante ofrecida por la oxiclación basada en oxígeno sobre la de aire es la drástica reducción del volumen de gas de venteo descargados por la planta hacia la atmósfera. Típicamente entre 0.6 y 1 Kg. de gases de venteo son producidos por cada kilogramo de EDC producido por oxiclación, afortunadamente la mayoría del gas de venteo consiste en nitrógeno inerte, algunas moléculas de oxígeno que no reaccionaron y pequeñas cantidades de óxidos de carbono. Dependiendo del tipo de sistema de oxiclación operado, difieren los niveles de impurezas indeseables que serán encontradas en el gas de venteo.

El proceso basado en aire de lecho fijo, esencialmente no emite etileno a la atmósfera. El sistema sin embargo descarga pequeñas cantidades de hidrocarburos clorados, principalmente cloruro de etilo y en menor cantidad EDC a la atmósfera. Típicamente el gas de venteo debe contener aproximadamente 0.1% de EDC y 0.2% de cloruro de etilo. Desde que los objetivos y requerimientos ambientales para el etileno e hidrocarburos clorados difieren de un punto geográfico a otro; un estatuto general, hace que los dos procesos de oxiclación puedan ser a veces más deseables desde un punto de vista ambiental.

La tecnología basada en oxígeno reduce dramáticamente el volumen de gases de venteo descargados a la atmósfera por una planta de VCM. Ya que el nitrógeno no está presente en los vapores reactantes de alimentación y esencialmente todo el etileno es reciclado, únicamente una pequeña cantidad del gas purgado es venteado. En una comparación de volumen este gas purgado sería aproximadamente de 1 a 5 % del volumen del gas venteado por una planta cuya operación esta basada en aire.

La segunda ventaja ofrecida por la oxiclación basada en oxígeno sobre la del aire, es el particular beneficio hacia el proceso de oxiclación de lecho fijo.

El considerable desprendimiento de calor de la mezcla de reacción rica en etileno de una planta en operación basada en oxígeno (comparado con el nitrógeno), actúa como un moderador de temperatura a través de los tubos del reactor, teniendo como resultados significativos temperaturas más bajas y uniformes en el reactor. Los gradientes longitudinal y radial de temperatura son reducidos. Los reactores requeridos para una planta de oxiclación basada en oxígeno, serán únicamente de la mitad del tamaño de aquellas plantas cuyo proceso se basa en aire.

La tercer ventaja de la tecnología basada en oxígeno es el alargamiento de la vida útil del catalizador de la oxícloración, resultando en una disminución y uniformidad de las temperaturas de operación del reactor.

La cuarta ventaja, de considerable valor ofrecida por la oxícloración basada en oxígeno son el mejoramiento del producto final para ambos, etileno y cloro, sobre la tecnología basada en aire. Los productos obtenidos son incrementados primeramente como un resultado de eliminar pérdidas de gas de venteo, temperaturas de operación más bajas y reducir formaciones de coproductos.

Trabajar con una planta que operara a base de oxígeno implica una reducción de los costos por inversión, beneficios derivables de la oxícloración basada en oxígeno contra la operación con aire en un sistema de lecho fijo, en conjunción con la alta eficiencia directa de las secciones de cloración y pirólisis que parecen siempre resultar en un proceso de VCM de gran economía.

Las consideraciones del medio ambiente pueden incrementar el uso de oxígeno en las plantas de VCM, más que la economía.

3.6.1 Aire u oxígeno en la oxícloración.

En un proceso de oxícloración basado en aire, el etileno es usualmente alimentado en un pequeño exceso relativo a los requerimientos estequiométricos del HCl (de 1 a 4%), pero el aire puede estar en un exceso substancial del 20 al 50 % molar. El objetivo es buscar una alta conversión de HCl (mayor al 98%) pero para minimizar la pérdida de etileno que es venteado. El uso del oxígeno permite una política de mayor flexibilidad. Aquí es donde se acostumbra reciclar la mayor parte de los gases después de remover el EDC y el agua, así que es posible de operar una cantidad mayor de etileno alimentado al reactor. Esto da como resultado una mejor conversión de HCl y una baja producción de subproductos orgánicos en el EDC, tanto como pequeñas sean las pérdidas de etileno sin convertir.⁽⁴⁴⁾

Para un sistema de lecho fijo existe la gran ventaja de que el oxígeno alimentado en el gas reciclado conteniendo predominantemente etileno, tiene una capacidad de calor más alta que el equivalente del nitrógeno proveniente del aire, teniendo como consecuencia una mejor capacidad de intercambio de calor.

La ausencia de nitrógeno en la alimentación representa utilizar solamente una pequeña purga para mantener el control de la presión. Frecuentemente esta purga puede ser venteada hacia la atmósfera o, si la incineración es requerida, el tamaño de la instalación para la incineración y la cantidad de combustible a usarse son mucho menores que el usado en las oxícloraciones basadas en aire.

Contra estas ventajas debe establecerse los costos del oxígeno y los incrementos en los riesgos de flamabilidad. Con el uso del oxígeno el proceso ya no es inherentemente seguro porque un exceso masivo de oxígeno relativo al etileno en la alimentación puede dar lugar a una explosión de oxígeno-EDC en la cabecera del reactor, y en una gradual pero incorregible acumulación de residuos de oxígeno, que eventualmente conducirá a un exceso de oxígeno en el gas de venteo reciclado y el potencial para una explosión en el cuerpo del compresor crecerá. La protección contra estos riesgos puede requerir de instrumentación muy sofisticada. Dependiendo de varios

factores como el costo del oxígeno, regulaciones ambientales y el valor establecido de la eficiencia mejorada del etileno, tanto en procesos basados en aire como los basados en el oxígeno pueden ser favorecidos. En años recientes muchas unidades basadas en aire han sido convertidas a operación con oxígeno.⁽⁴⁵⁾

3.6.2 Oxidación de lecho fluidizado.

Un reactor típico de lecho fluidizado para esta oxidación es de tipo cilíndrico equipado con un serpentín; la fluidización de la catalisis de oxidación asegura íntimo contacto entre los reactantes, el catalizador y el calor que transfieren las superficies. Aproximadamente del 1 al 2 % del total de etileno con que se alimentó el reactor deja el sistema sin reaccionar, junto con el gas de venteo.

3.6.3 Oxidación de lecho fijo.

El reactor tubular para oxidación de lecho fijo puede ser sencillo o de multietapas, con adición de aire a una etapa simple únicamente o a cada etapa de la reacción separadamente en varias proporciones. El calor de la reacción es disipado por el lado de los tubos y el vapor es generado por el lado de la coraza. Para asegurar una alta conversión de HCl, el aire y el etileno son alimentados al reactor de oxidación superando los requerimientos estequiométricos de 2 a 3 veces la cantidad necesaria, después de la separación del EDC de la reacción. El etileno restante reacciona para formar EDC en un sistema de recuperación de etileno.⁽⁴⁴⁾

3.7 Desventajas de usar oxígeno.

La principal desventaja es el impacto económico del precio del oxígeno sobre todos los costos de producción del VCM. El costo del oxígeno se da principalmente por dos factores: la recuperación del capital invertido en la planta de oxígeno y el costo de la energía requerida para operarla.^{(44), (45)}

3.8 Economía comparativa del aire contra el oxígeno.

Plantas nuevas: La economía comparativa del aire contra el oxígeno para la producción de VCM son presentados en base a la diferencia anual de costos de operación para una nueva planta de VCM con una capacidad instalada de 300 000 ton/año de VCM en los Estados Unidos, usando la tecnología de lecho fijo. Los diferenciales de inversión de la planta son incluidos en base a la diferencia anual del cargo de capital. La comparación más allá, asume que para la operación de una planta de VCM basada en aire, el gas de venteo debe ser incinerado para conocer los estándares ambientales aplicables. Sin embargo el valor del combustible para la incineración del gas de venteo podría ser esencialmente recuperado en forma de vapor, que podría ser usado en la planta de VCM. La planta basada en oxígeno, por otro lado requiere de enormes cantidades de vapor en comparación con las que utilizaría un sistema basado en aire, desde que un porcentaje significativo de los requerimientos netos de vapor de la planta podrían ser satisfechos por los desperdicios del vaporizador del sistema de incineración del gas de venteo.

La ventaja del costo neto de operación de producción de VCM basado en oxígeno, sobre la base aire, es de 0.9 millones de dólares por año. Estas cantidades son debidas a una ventaja neta de 3 dólares por tonelada de VCM producida en favor de la tecnología basada en oxígeno. En los actuales niveles de precios de ventas del VCM, la ventaja de 3 dólares como costos de producción, representa aproximadamente el 1% del valor de venta del producto. Este es un ejemplo de como en los Estados Unidos las plantas basadas en oxígeno con respecto a las de aire, tienen una ventaja en rendimientos económicos.⁽⁴³⁾

3.9 Conversión a operación con oxígeno.

Hay dos razones atractivas para cambiar una planta de VCM de operación basada en aire a operación basada en oxígeno:

- Reducción de emisiones
- Incremento de la capacidad de producción

La combinación en particular de reducir emisiones atmosféricas en paralelo con el incremento de la capacidad de la planta para procesar EDC, presenta un incentivo poderoso para convertir una planta de VCM existente con alimentación de aire a una con alimentación de oxígeno.

La conversión a alimentación de oxígeno, solamente por el propósito de llevar a la planta al cumplimiento de los estándares ambientales, podrían no ser justificados si los gastos de convertir la sección de oxiclорación, de alimentación de aire a alimentación de oxígeno, igualen o excedan los gastos requeridos para la instalación del sistemas de incineración de gases venteados.⁽⁴⁴⁾

En cuyo caso es conveniente invertir en el sistema de incineración en vez de la conversión a oxígeno.

3.10 Procesos comerciales.

Aunque cada una de las tecnologías licenciadas tienen muchas patentes, ninguna da una cobertura completa de cada paso de este proceso. Como resultado, la secuencia y tipo de operación en los pasos es muy similar de proceso a proceso. Las diferencias básicas se observan en la tecnología de oxiclорación y en los tipos de impurezas que aparecen en el EDC crudo. El licenciador, por lo tanto, provee primordialmente procesos conocidos, en comparación con la posición de la patente. Como resultado, la literatura publicada para la selección de un mejor licenciador, es bajo una exposición muy esparcida y altamente simplificada, con ciertas excepciones.

La planta típica de VCM incluye su propio tratamiento: tratamiento de gases, tratamiento y manipulación de alquitrán y residuos ligeros, unidades de incineración para la recuperación de gastos de hidrocarburos clorados de corrientes gaseosas o líquidas.

A continuación se describen algunos procesos para la manufactura del VCM a partir de etano, nafta, acetileno y etileno.⁽⁴⁵⁾

3.10.1 PROCESO MONSANTO CO. (Scientific Design Co. Inc.)

Proceso para la manufactura de VCM a partir de etileno, cloro, aire u oxígeno. La producción excesiva de cloruro de hidrógeno sirve como alimentación junto con el HCl proveniente de límites de batería.

El diagrama representativo es el de una planta balanceada de cloruro de vinilo, en donde el cloruro de hidrógeno es derivado como subproducto mediante la pirólisis de EDC, y recirculado al reactor de oxícloración.

El proceso de oxícloración se realiza en fase gaseosa en un reactor de acero al carbón, operando a presiones moderadas, para producir EDC. En la cloración directa, el etileno y el cloro en forma gaseosa, son cargados en un reactor que contiene EDC líquido como medio de reacción, el cual proviene del reactor de oxícloración. El EDC producido en el sistema es tratado con sosa para eliminar el cloro y el HCl, a través de una torre de lavado, para después ser alimentado a una sección de purificación.

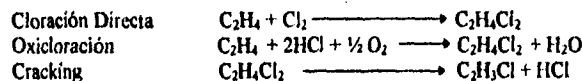
El EDC crudo es purificado por destilación y alimentado a un horno de pirólisis para producir cloruro de vinilo y HCl. El cloruro de hidrógeno anhidrido es reciclado al reactor de oxícloración. El cloruro de vinilo es refinado para obtener un producto que cumpla con las especificaciones industriales.

Para evitar la corrosión, el proceso cuenta con un acondicionamiento de la materia prima, así como evitar daños al catalizador y favorecer la reacción de la formación de EDC. Este acondicionamiento consiste en el secado del aire para obtener una disminución de tamaño en el reactor, la filtración del HCl para eliminar partículas extrañas y por último, el calentamiento del etileno para favorecer la reacción para la formación de EDC.

El reactor de oxícloración tiene un recubrimiento en el fondo hecho de acero inoxidable para evitar la corrosión producida por el HCl a 100 °C.

El proceso cuenta con un equipo para separar el catalizador que es arrastrado por la corriente de EDC formado, para así evitar la corrosión y pérdida del mismo. El catalizador es tamizado y recirculado al reactor de oxícloración.

Las reacciones que se llevan a cabo en este proceso son:



Instalaciones Comerciales:

Monsanto Co. Ciudad de Texas; Industrias Electroquímicas (Frutarom) Ltd.; Haifa, Israel; Mitsubishi Chemical Industries Mizushima, Japón; Mitsubishi Monsanto, Yokkaichi, Japón; Petróleos Mexicanos, Pajaritos Veracruz, México; Chinese Petroleum Corp., Kaohsiung, Formosa.

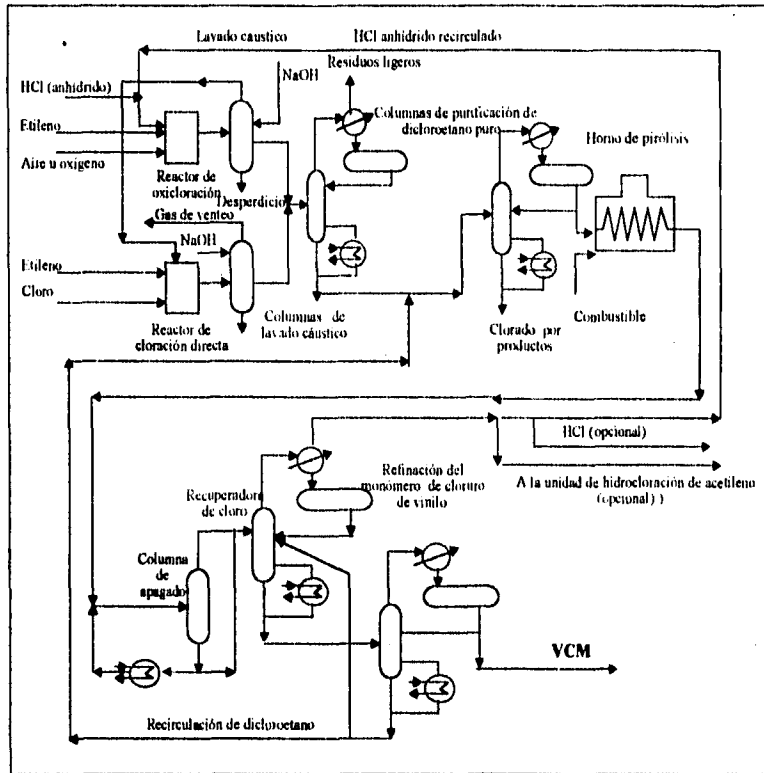
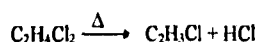


Figura 3.7: Proceso Monsanto.

3.10.2 PROCESO B.F. GOODRICH CHEMICAL CO.

Con este proceso se obtiene VCM y EDC a partir de etileno, cloro, aire u oxígeno mediante el proceso balanceado.

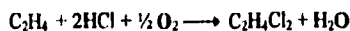
El VCM se produce por la pirólisis térmica de EDC de acuerdo a la siguiente reacción:



La alimentación de EDC es proporcionada por dos fuentes. En la primera de ellas reaccionan cloro y etileno en proporciones estequiométricas para producir EDC por adición directa de cloro de la siguiente manera:



En la segunda el etileno reacciona con HCl, producido durante la pirólisis, en presencia de oxígeno para producir EDC por oxícloración:



La reacción de oxícloración se realiza en un lecho fluidizado con un catalizador impregnado con cloruro de cobre. El uso de un catalizador de alta selectividad proporciona una alta conversión, lo cual evita la recirculación de la corriente al reactor de oxícloración.

El diseño del reactor y las condiciones de proceso, permiten el uso de acero al carbón como material de construcción para evitar riesgos de corrosión.

Los productos de reacción son recuperados eficientemente por condensación en una unidad de recuperación primaria y por absorción en una unidad de recuperación secundaria. Los vapores que no son recuperados son venteados a la atmósfera.

El HCl que no reacciona es descargado junto con el agua de reacción como una corriente de HCl diluido (menor al 1%), la cual es fácilmente neutralizada y puesta a disposición para tratamiento. El calor de reacción es removido por la generación de vapor.

En la unidad de cloración directa, el calor de reacción es removido con agua de enfriamiento. El EDC crudo resultante es combinado con el EDC de la unidad de oxícloración y el EDC recirculado de la unidad de pirólisis. La mezcla de corrientes resultante es fraccionada para remover las pequeñas cantidades de contaminantes de bajo y alto punto de ebullición.

El EDC purificado es llevado a una pirólisis en un horno a temperatura y presión elevadas. Los efluentes gaseosos calientes son apagados o enfriados rápidamente y destilados para remover primero al HCl y posteriormente al cloruro de vinilo. El EDC no convertido es recirculado al tren de purificación de EDC para remover pequeñas cantidades de contaminantes que podrían alterar al sistema. El cloruro de vinilo puro que se obtiene es condensado y almacenado agregándole pequeñas cantidades de estabilizadores.

Se utiliza aire como agente oxidante debido a que ocupa un sistema de recuperación de alta eficiencia basado en una operación de absorción-desorción. Una de las ventajas de este proceso lo constituye la reutilización de HCl que se obtiene como subproducto.

Instalaciones Comerciales:

La Badger Co. Inc. brinda el diseño de ingeniería y servicios de construcción para plantas utilizando el esquema de proceso combinado B.F. Goodrich Chemical Co. Se utiliza en aproximadamente 31 plantas a nivel mundial.

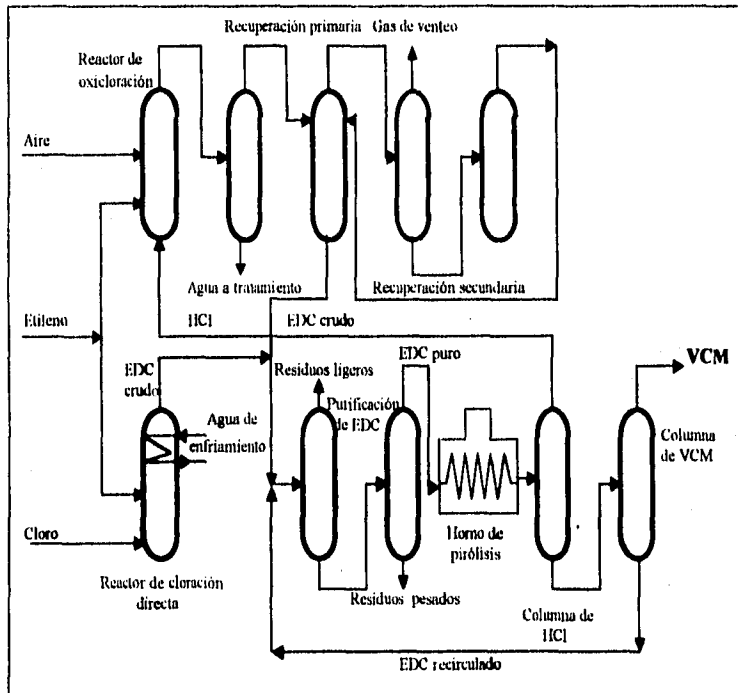


Figura 3.8: Proceso B.F. Goodrich.

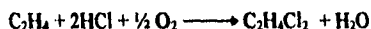
3.10.3 PROCESO PPG INDUSTRIES, INC.

Proceso para producir VCM partiendo de etileno, oxígeno, cloro y cloruro de hidrógeno

El proceso como se presenta, es una planta balanceada-integrada de cloruro de vinilo, donde el monómero es el producto único y todo el cloruro de hidrógeno producido a partir de la pirólisis de EDC es reciclado a la unidad de oxícloración; produciéndose solo el HCl necesario para la alimentación. Bajo otras circunstancias, el proceso puede ser arreglado para obtener EDC y HCl, ya sea uno u otro o ambos, como subproductos. El proceso también está hecho para recibir HCl en exceso como alimentación.

En el arreglo de la planta balanceada-integrada, el EDC se produce en las unidades de cloración directa y oxícloración

En la sección de cloración directa, el cloro es combinado con etileno en fase líquida por medio de una reacción de adición para producir EDC:



En la sección de oxícloración, reaccionan el etileno, el oxígeno y HCl en fase vapor sobre un catalizador desarrollado por PPG para producir EDC:

El calor de reacción es recuperado como vapor de alta presión para ser utilizado en otras partes del proceso.

Debido al uso de oxígeno y a la selección juiciosa de diseño y materiales de construcción, la unidad de oxícloración debe ser operada con un flujo interno elevado bajo presiones moderadas, empleando un sistema de condensación simplificado para prever altas producciones y operar esencialmente libre de corrosión.

El EDC crudo de la oxícloración y de la cloración directa, es mezclado con el EDC reciclado proveniente de la unidad de pirólisis para su posterior purificación por destilación.

El cloruro de vinilo es producido por la pirólisis térmica del EDC puro a altas temperaturas:



El efluente proveniente de la pirólisis pasa a una torre de apagado y la corriente gaseosa que se obtiene se condensa y se alimenta a una torre de destilación, en la cual se separa el HCl para reciclarlo a la unidad de oxícloración.

El EDC que no reaccionó es separado del cloruro de vinilo para obtener así un alto grado de pureza de este último. El EDC es reciclado a la unidad de purificación.

El proceso está diseñado para ser automatizado por seguridad, operado con poca mano de obra, alto rendimiento en producción y con un alto factor de operación sobre un amplio rango de reciclaje.

En resumen, tiene una producción de VCM con alto grado de pureza para polimerización, bajo costo del catalizador, descoquización poco frecuente, bajo costo de mantenimiento y una operación casi libre de corrosión debido al uso de oxígeno evitandose la humedad del aire. El catalizador que se utiliza en el reactor de oxiclорación es barato, de alto rendimiento y de gran selectividad.

Instalaciones Comerciales:

PPG tiene más de 400 patentes locales y extranjeras, sujetas a la oxiclорación y a la producción del VCM. Dichas tecnologías fueron desarrolladas a principios de los 50's y comercializadas a principios de los 60's. El VCM grado polímero y el EDC son producidos por procesos PPG en plantas de Estados Unidos, Japón y Europa.

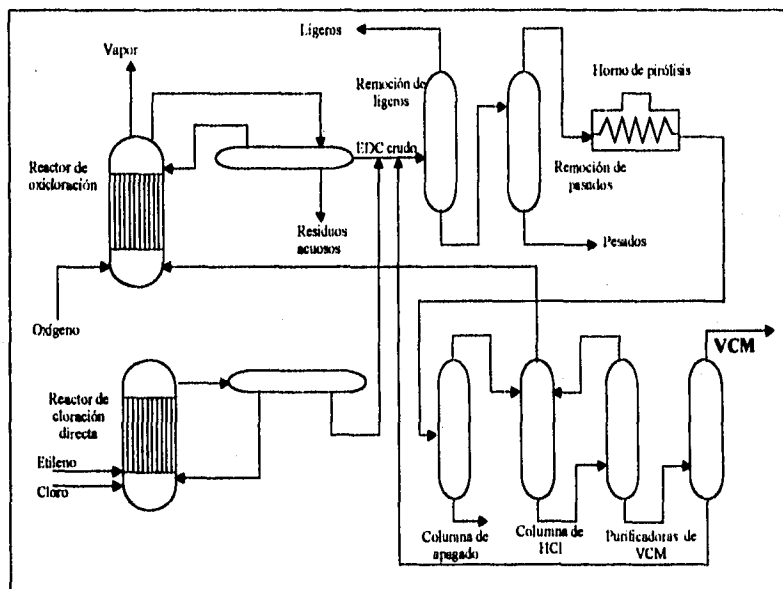


Figura 3.9: Proceso PPG.

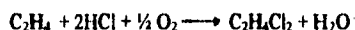
3.10.4 PROCESO RHÔNE-POULENC.

Es un proceso para producir VCM a partir de etileno, cloro y aire. El HCl anhidrido puede provenir de límites de batería, o bien, ser producido en la pirólisis del EDC.

El EDC puede ser producido por dos caminos, mediante la cloración directa y la oxícloración. En la cloración directa el cloro reacciona con el etileno en EDC líquido.

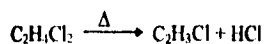


En la oxícloración el HCl reciclado de la unidad de pirólisis, reacciona con aire y etileno.



Se ha desarrollado un sistema catalítico muy eficiente de lecho fluidizado.

El EDC es cuidadosamente purificado y llevado a un horno de pirólisis como se muestra en la reacción:



Los productos son separados, el HCl es recirculado a la sección de oxícloración y el VCM es purificado y almacenado.

Las características de este proceso se dan debido a su alta producción, ya que cuenta con un catalizador muy selectivo en la sección de oxícloración; una alta confiabilidad en la cuidadosa purificación de EDC y por sus condiciones de operación en la pirólisis (sin paros en los hornos, con ciclos de descoquización mayores a 12 meses); no contamina, ya que cuenta con tratamiento biológico de agua, los residuos de la cloración son eliminados mediante un proceso de incineración (el HCl es reciclado a la sección de oxícloración).

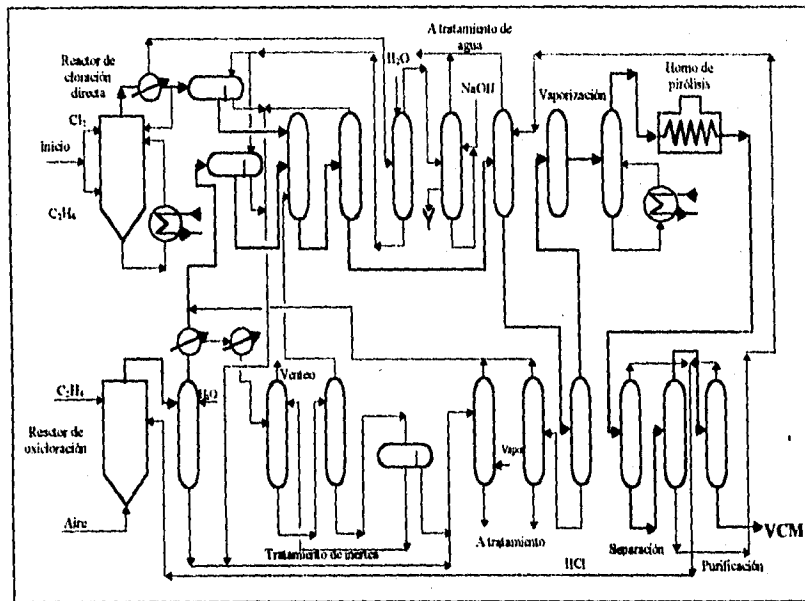


Figura 3.10: Proceso Rhodé Poulenc.

3.10.5 PROCESO STAUFFER.

El proceso desarrollado por esta compañía utiliza como materia prima etileno, cloro y oxígeno del aire. Consiste en la pirólisis térmica de EDC para producir cloruro de vinilo.

El EDC se puede obtener por cloración directa y oxícloración; en el proceso de cloración directa reaccionan el cloro y el etileno en fase líquida y bajo condiciones controladas para obtener un producto crudo con el 99.7% de EDC. La sección de oxícloración combina el HCl reciclado con etileno y aire en un reactor tubular con lecho catalítico fijo. El etileno y el aire son alimentados en exceso a lo requerido estequiométricamente para asegurar una alta conversión de HCl y minimizar subproductos. El calor de reacción es removido por generación de vapor, producido en la cubierta de cada uno de los reactores. El efluente del reactor final es enfriado para condensar el EDC, los gases licuados se hacen reaccionar con cloro para recuperar etileno. La corriente de gas licuado se enfría con agua de enfriamiento y refrigerante. La concentración del etileno residual que va a la atmósfera debe ser menor de 10 ppm.

El producto del reactor de la cloración directa se mezcla con el EDC crudo de la oxícloración para su posterior lavado y destilado para remover el agua y los compuestos de alto y bajo punto de ebullición.

El EDC puro es precalentado antes de entrar al horno de pirólisis, como ahorro energético. Los vapores de EDC son calentados en los tubos del horno para producir una mezcla de cloruro de vinilo y HCl. Las condiciones son controladas, manteniendo una conversión de EDC en un 50-55%.

Posteriormente se pasa el HCl y el VCM a una torre de apagado y de condensación; el EDC no convertido se separa por destilación y se recicla a la sección de purificación.

El proceso Stauffer también ofrece la alternativa de utilizar oxígeno en la sección de oxícloración.

El calor de reacción liberado en la cloración se utiliza para destilar el EDC crudo.

Existe un ahorro de 0.8 toneladas de vapor por tonelada de VCM arriba de los procesos convencionales. En adición, se ahorra el equivalente de agua de enfriamiento. Utilizando oxígeno se reducen notablemente los contaminantes del gas venteado, así como una reducción significativa en el gasto de energía y costos de capital.

El proceso se opera con baja mano de obra y bajo costo de mantenimiento.

Instalaciones Comerciales:

Stauffer Chemical Co. Es uno de los mejores licenciadores del VCM y tecnologías relacionadas mundialmente. Aproximadamente un 27% de la capacidad instalada en el mundo para la producción de VCM, está basada en la experiencia de Stauffer.

Stauffer se ha desarrollado dentro de la manufactura de productos químicos agrícolas, químicos en especial, ingredientes para la industria de alimentos, en la fabricación de productos plásticos y un gran volumen de químicos industriales.

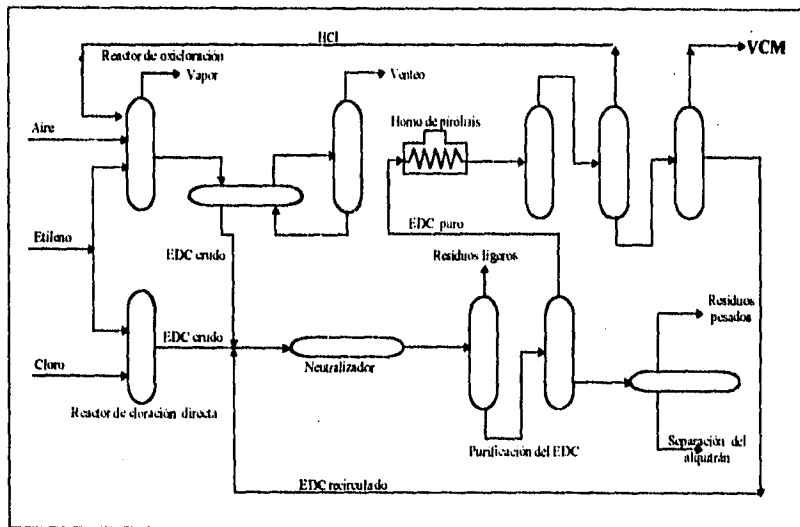


Figura 3.11: Proceso Stauffer.

3.10.6 PROCESO TOYO SODA MANUFACTURING CO.

Este proceso parte de la alimentación de etileno, cloro y/o cloruro de hidrogeno para la manufactura de VCM de alta pureza.

El proceso está compuesto de tres secciones principales:

Sección de Cloración Directa. El etileno y el cloro son alimentados dentro de un clorador, en el cual es recirculado EDC líquido con catalizador, y el EDC es sintetizado por una reacción de adición iónica. La conversión por paso entre el etileno y el cloro es del 99.7%, y la composición del EDC es del 99.8%. Posteriormente se eliminan las trazas de cloro sin reaccionar por medio de una neutralización y depuramiento; el EDC crudo es fraccionado para remover pequeñas cantidades de agua, residuos pesados y ligeros de la reacción.

La cloración directa permite que la reacción se efectúe a una presión cercana a la atmosférica, lo cual constituye la ventaja de que el reactor sea pequeño y de fácil operación.

La recirculación del EDC líquido sirve como medio de enfriamiento, lo que impide que la temperatura de reacción aumente considerablemente y tienda a formar productos indeseables.

El uso de un refrigerante en el condensador del producto que sale del reactor minimiza la pérdida de EDC y se evita por consiguiente, la contaminación ambiental y la corrosión externa del equipo.

Sección de Oxidación. El etileno es clorado para convertirse en EDC por el contacto con cloruro de hidrógeno y aire sobre una capa de catalizador especial.

El aire es usado en el proceso como agente oxidante y no es necesaria una planta de oxígeno.

El diseño del reactor de oxidación es tubular con un catalizador de lecho fijo por el lado de los tubos para una fácil operación y tiene un alto rendimiento. El calor de reacción es removido mediante una operación combinada que utiliza un refrigerante líquido en un circuito cerrado y un enfriamiento indirecto con agua para producir vapor.

El catalizador utilizado tiene una actividad y selectividad alta. Debido a esto, la reacción de los gases (etileno, cloruro de hidrógeno y aire) es completa en un solo paso a través del reactor y no es necesario un sistema de recuperación.

La conversión de etileno y cloruro de hidrógeno alcanza un 98%, y la selectividad es también muy alta, aproximadamente 98%. La actividad del catalizador y su selectividad son constantes para periodos largos.

El efuente del reactor es enfriado, y tanto el EDC y el agua son condensados. Después es neutralizado con solución cáustica en un neutralizador. Los gases son alimentados para absorber en orden y así recobrar el vapor de EDC incondensable.

El EDC crudo sintetizado por ambas vías son purificadas por destilación para su posterior deshidratación por medio de columnas. La purificación consiste en la eliminación de residuos ligeros y pesados en sus columnas respectivas.

Sección de Pirólisis de EDC. El EDC es tratado bajo temperaturas y presiones altas para convertirlo en VCM y cloruro de hidrógeno. Después de apagar esta corriente, el cloruro de hidrógeno es separado en la columna de HCl para recircularlo a la sección de oxícloración.

El proceso finaliza con el fraccionamiento del VCM en la columna de VCM. El VCM producido no contiene ninguna impureza, las cuales son perjudiciales para la polimerización. El análisis del VCM obtenido tiene una pureza del 99.9% en peso, 40 ppm de HCl, 2 ppm de acetileno y 5 ppm de hierro.

El proceso Toyo Soda señala que el etileno debe de tener las siguientes especificaciones para lograr una óptima operación: 10 ppm de agua, 15 ppm de acetileno, 50 ppm de propano e hidrocarburos altos sin saturar y 2 ppm de azufre.

Instalaciones Comerciales:

· Toyo Soda Manufacturing Co. LTD., Japón; Nissan Chemical Co. LTD., Japón; Toa Gosei Chemical Industry Co. LTD., Japón.

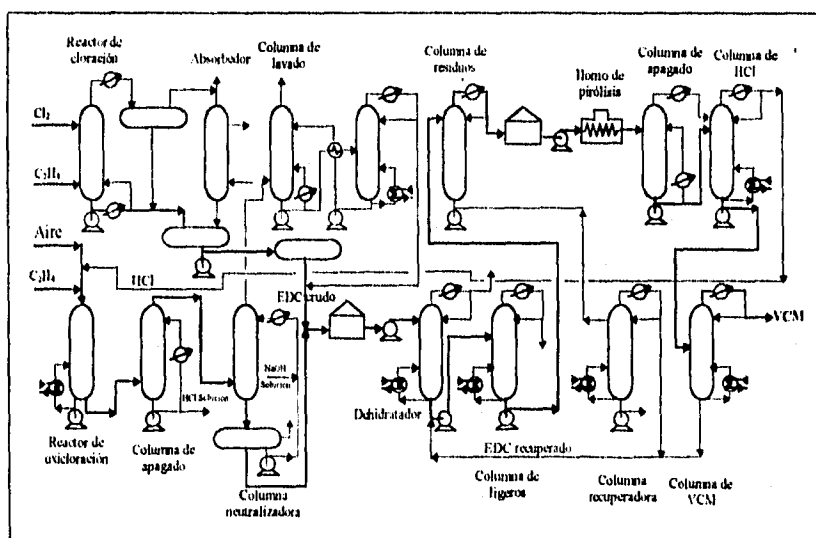
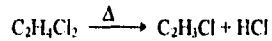


Figura 3.12: Proceso Toyo Soda Manufacturing Co.

3.10.7 PROCESO FLUOR CO., LTD.

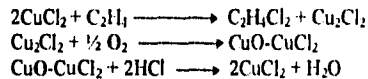
En este proceso se obtiene el VCM a partir de etileno y cloro, sin el exceso de producción de cloruro de hidrógeno.

La manufactura del VCM es mediante la pirólisis térmica de EDC, con un volumen igual de cloruro de hidrógeno producido como subproducto, según la siguiente reacción:



El EDC para esta reacción es obtenido de dos fuentes; en la primera de ellas se combinan estequiométricamente el etileno y el cloro en un reactor convencional (cloración directa) lo cual elimina los problemas de diseño y por consiguiente los altos costos de equipo; en la segunda, una cantidad igual de etileno reacciona con el subproducto de HCl de la pirólisis y oxígeno proveniente del aire (oxiclación).

El proceso de oxiclación se lleva a cabo sobre un catalizador de cloruro de cobre a presión y temperatura moderada para evitar el deterioro del catalizador. El mecanismo de reacción se puede pensar como:



Este proceso cuenta con una sección de lavado para separar las partículas de catalizador que tienen carácter ácido para evitar los problemas de corrosión.

Las provisiones especiales son hechas para mantener una temperatura uniforme a través del reactor. El calor de la reacción exotérmica es removido mediante la generación de vapor.

El efluente del reactor de oxiclación es enfriado con agua y refrigerante para separar el producto de EDC del agua de reacción y de los gases que no reaccionan. El efluente del reactor convencional de EDC de la cloración directa, es librado de los gases no condensables y lavado de impurezas.

Las corrientes de EDC de ambas reacciones son combinadas, secadas y fraccionadas para obtener un producto puro. El EDC puro es alimentado a un horno de pirólisis. El HCl anhidrido eliminado del efluente del horno es suministrado al reactor de oxiclación; el efluente restante es fraccionado para remover el EDC que no reaccionó, el cual es reciclado para el proceso, y para purificar el producto de VCM.

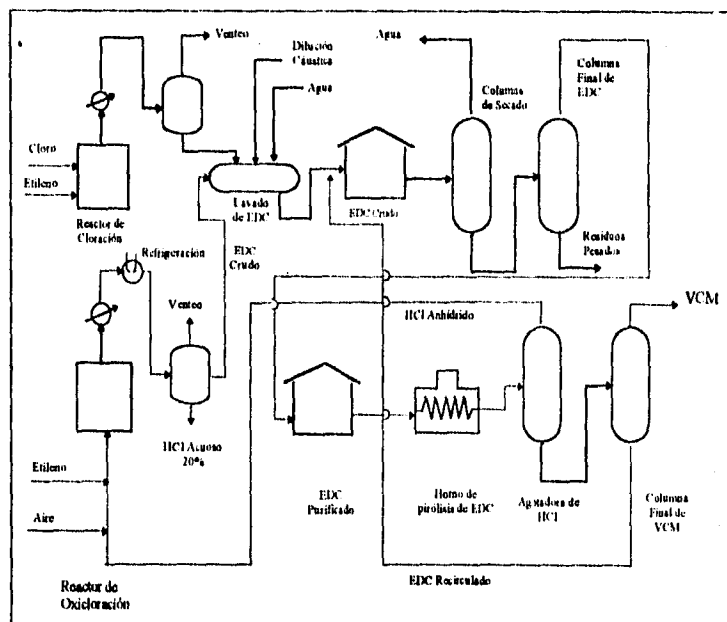


Figura 3.13: Proceso Fluor Co. LTD.

3.10.8 PROCESO KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO.

La aplicación de este proceso es la producción del VCM a partir de nafta, cloro y oxígeno.

El oxígeno, la alimentación de nafta y gas combustible, son cargados dentro de la sección de pirólisis de nafta, donde la nafta es llevada a una pirólisis con la combustión del gas a alta temperatura en acetileno, etileno y gas combustible. El gas obtenido es apagado y depurado removiendo carbón y alquitran. El gas es comprimido y preparado para eliminar aromáticos e hidrocarburos pesados. Posteriormente el gas proveniente de la pirólisis, que contiene acetileno y etileno, ambos con cloruro de hidrógeno proveniente de la pirólisis de EDC y de la sección de separación de HCl, entran a la sección de reacción del acetileno para formar el VCM.

El VCM proveniente de la sección de reacción de acetileno es recuperado en la sección de recuperación de cloruro de vinilo y alimentado a la de destilación.

El gas residual que contiene etileno proveniente de la sección de recuperación de cloruro de vinilo, es mandado para la sección de reacción del etileno y la destilación de EDC, donde reacciona el etileno con cloro para formar EDC.

El EDC es purificado por destilación para su posterior alimentación a la sección de pirólisis de EDC, para obtener como producto al VCM y HCl. Este último es recirculado a la sección de reacción de acetileno.

Los siguientes son datos de consumo de una evaluación del proceso comercial para la producción de un kilogramo de VCM:

Materia Prima	Consumo
Nafta	0.90 Kg.
Cloro (100%)	0.60 Kg.
Oxígeno (98%)	0.58 Nm ³
Gas Combustible (NIV 4 900 Kcal/ Nm ³)	0.60 Nm ³
Combustible Líquido	0.051 Kg.
Corriente Eléctrica	0.285 Kwh
Agua de Enfriamiento	0.168 m ³
Combustible	0.065 lt.
Hidrógeno Gaseoso	0.43 Nm ³
Refrigerante (-20°C)	190 Kcal
Refrigerante (-35°C)	95 Kcal
Vapor	2.8 Kg.

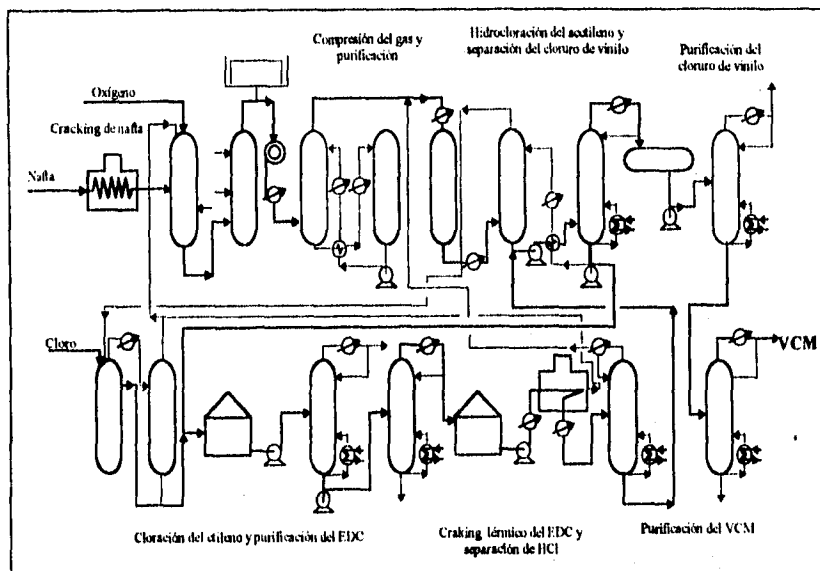


Figura 3.14: Proceso Kureha Chemical Industry Co.

3.10.9 PROCESO ETHYL CORP'S.

En este proceso se introducen cloro y etileno gaseosos en un reactor de cloración directa para producir EDC. La alta pureza de EDC producido se explica por el buen sistema de purificación contenido.

En el reactor de oxícloración se alimentan aire y etileno, adicionando también HCl para la obtención de EDC, a alta presión y temperatura en presencia de un catalizador fluidizado. Los productos de reacción son neutralizados y condensados parcialmente para recobrar el EDC crudo listo para ser purificado. Una porción de gas de venteo, que contiene principalmente nitrógeno y bióxido de carbono, se recircula al reactor.

El EDC purificado proveniente de la cloración directa y de la oxícloración, es vaporizado y alimentado a un horno de pirólisis, donde el EDC produce VCM y HCl conjuntamente. Los productos de reacción son enfriados rápidamente y condensados parcialmente para recuperar el VCM que pasará al sistema de purificación.

El HCl y el VCM son separados por destilación fraccionada y recobrando el EDC que no reaccionó. El EDC es recirculado al sistema de purificación.

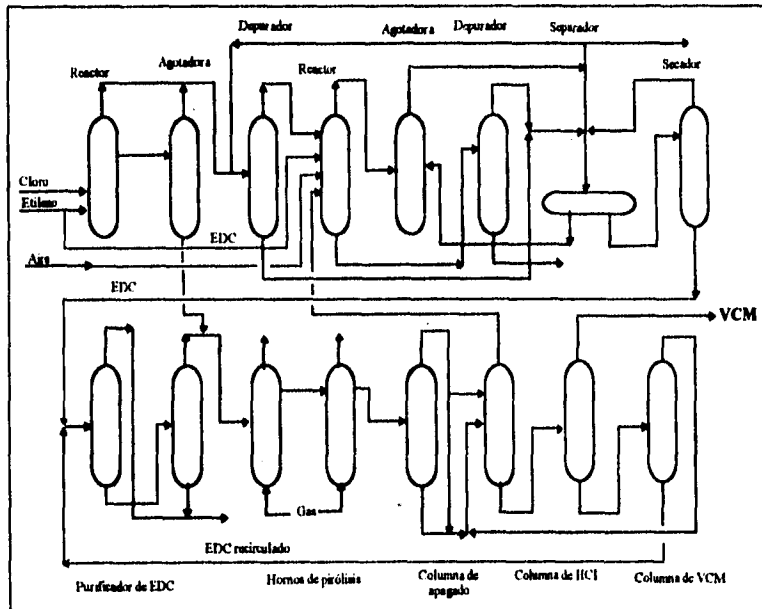


Figura 3.15: Proceso Ethyl Corp's.

3.10.10 PROCESO MITSUI TOATSU.

Este proceso, desarrollado para obtener VCM, consta de una sección de cloración directa, una de oxícloración, otra para la purificación de EDC, una de pirólisis de EDC y una sección de purificación de VCM.

En la sección de cloración directa, el etileno y el cloro son alimentados a un reactor en donde reaccionan en fase líquida, donde se encuentra EDC en ebullición.

El EDC producido sale seco libre de cloro y catalizador, debido a la tecnología Mitsui Toatsu del punto ebullicente. En esta sección no se producen efluentes.

En la sección de oxícloración se alimenta etileno, oxígeno en exceso y HCl a un reactor catalítico de lecho fluidizado. La reacción se realiza a presión moderada y el calor de reacción es eliminado con la recirculación de agua.

La mezcla de reacción que sale del reactor se alimenta a una columna de lavado cáustico, en donde los gases incondensables se separan y se recirculan al reactor de oxícloración, en tanto la corriente líquida que contiene EDC y agua es enviada a un decantador en donde son fácilmente separados, el EDC se seca y se une con el EDC proveniente de la sección de oxícloración directa.

La mezcla se alimenta a la sección de purificación que consiste de tres columnas fraccionadoras, en las cuales se eliminan las impurezas de bajo y alto punto de ebullición.

Esta tecnología hace un reciclado total de los gases para maximizar su utilización y reducir el nivel de contaminación del aire.

El EDC puro se manda a la sección de pirólisis para producir VCM en condiciones de alta temperatura y presión.

Los efluentes calientes provenientes de la pirólisis son enfriados y alimentados a la sección de purificación donde pasan a una primera columna, de donde sale HCl para enviarlo al reactor de oxícloración; en la segunda se separa el EDC sin reaccionar y se recircula a la sección de purificación, mientras que el cloruro de vinilo producido se alimenta a una columna de secado.

Este proceso resulta barato ya que se aprovecha mejor la materia prima al obtener un producto del 99.99% mínimo en peso de pureza, 0.01 ppm de HCl, 0.01 ppm de hierro, 5.0 ppm de compuestos de acetileno, 50.0 ppm de compuestos de cloro, 6.0 ppm de butadieno y 70.0 ppm de agua.

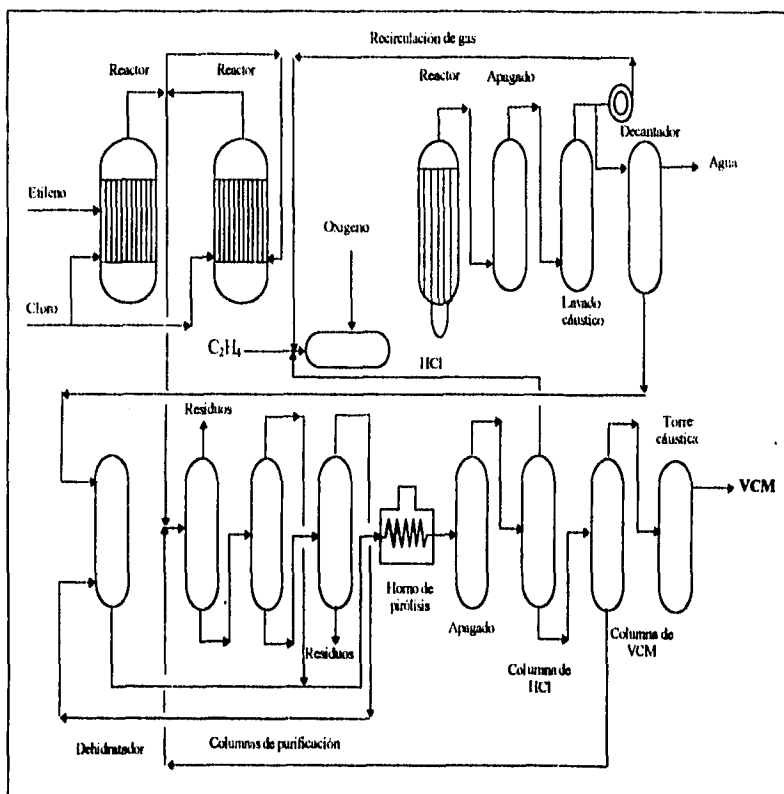
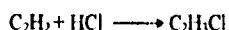


Figura 3.16: Proceso Mitsui Toatsu.

3.10.11 PROCESO NAUGATUCK.

Este proceso mezcla HCl, con una humedad menor de 0.02% en peso, y acetileno gaseoso en un mezclador de vapor en cantidades casi molares para que el acetileno reaccione completamente. El HCl y el acetileno deben estar casi secos para evitar corrosión excesiva y formación de subproductos indeseables.

Los vapores son alimentados a un reactor multitubos; los reactores están empacados por el lado de los tubos con perdigones de carbón activado e impregnados con un catalizador que contiene cloruro mercuríco. La reacción principal es:



Al inicio se le aplica calor a la reacción, y debido a que la reacción adicional es altamente exotérmica, el medio circulante que se utiliza para aplicar calor se usa posteriormente como refrigerante. Una de las reacciones laterales es la formación de acetaldehído, al igual que la formación de etilideno a partir de cloruro de vinilo y ácido clorhídrico.

Los gases de salida del reactor que contienen cloruro de vinilo, aldehído, dicloro etilideno, además de HCl y acetileno que no reaccionaron, son enfriados. Los reactivos sin convertir se eliminan en una operación combinada de desorción y fraccionamiento, en la cual los vapores incondensables son recirculados al reactor. El dicloro etilideno y el aldehído se envían a un alambique para recuperar pequeñas cantidades de cloruro de vinilo. El cloruro de vinilo se alimenta a una torre de lavado para purificar el producto y se envía a tanques en los cuales se agregan pequeñas cantidades de fenol para inhibir la polimerización.

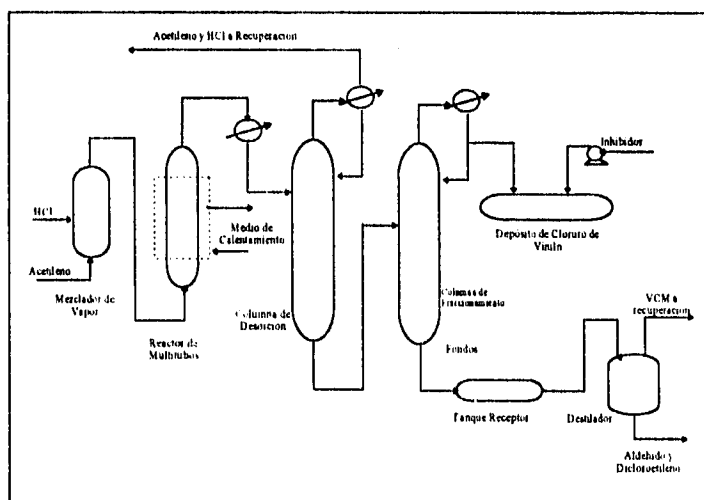


Figura 3.17: Proceso Naugatuck.

3.10.12 PROCESO PECHINEY-SAINT-GOBAIN.

Este proceso parte del etileno, cloro y cloruro de hidrógeno para la obtención del VCM, con la ventaja de poder obtener solventes clorados (tricloroetileno, tricloroetano y percloroetileno) con una baja inversión adicional.

En el primer reactor de la sección de cloración caliente, se alimentan cloro, etileno y 1,2-dicloroetano con 1,1,2- tricloroetano provenientes de la sección de oxiclорación. En este reactor se efectúan dos reacciones: una exotérmica, la cual se debe a la cloración del etileno; y otra endotérmica mediante la pirólisis del dicloroetano y tricloroetano, para la obtención de cloruro de vinilo, cloruro de hidrógeno y dicloroetileno, por lo que el reactor que se utiliza en esta sección es adiabático. La corriente que se obtiene del reactor es purificada a través de una serie de columnas de destilación; en una de ellas se obtienen dicloroetano y tricloroetano, los cuales son recirculados al reactor. Después de separar los hidrocarburos clorados, la mezcla de gases que contienen cloruro de hidrógeno y etileno son alimentados directamente a la sección de oxiclорación, mientras que el cloruro de vinilo es enviado a una torre de rectificación para que se obtenga con un grado de pureza para polimerización. El dicloroetileno separado es enviado a la sección de cloración fría.

En la sección de cloración fría reacciona cloro líquido con dicloroetileno proveniente de la sección de cloración caliente para producir tetracloroetano; la reacción se efectúa en forma no catalítica. El tetracloroetano se somete a una pirólisis térmica para producir cloruro de hidrógeno y tricloroetileno. La corriente que sale del horno se alimenta a una columna de destilación, donde el tricloroetileno sale con una pureza del 99%, en tanto que el cloruro de hidrógeno es enviado a la sección de oxiclорación.

En esta última sección, se alimentan a un reactor catalítico de lecho fluidizado el HCl proveniente de la segunda sección, la mezcla de HCl-Etileno de la primera junto con cloruro de hidrógeno, etileno y aire para producir agua, di-, tri- y tetracloroetano. Para este lecho se utiliza un catalizador de cobre. Los gases que salen del reactor se alimentan a una torre de enfriamiento donde el exceso de HCl es condensado, la corriente de domos se enfría para eliminar nitrógeno y la corriente condensada se alimenta a un decantador para una posterior destilación fraccionada.

Los solventes clorados de alto punto de ebullición son recirculados al reactor de cloración caliente; la corriente de domos es alimentada a una segunda torre en donde el dicloroetano y el tricloroetano son separados.

Instalaciones Comerciales:

Desde 1970 entró en operación una planta que opera en Francia.

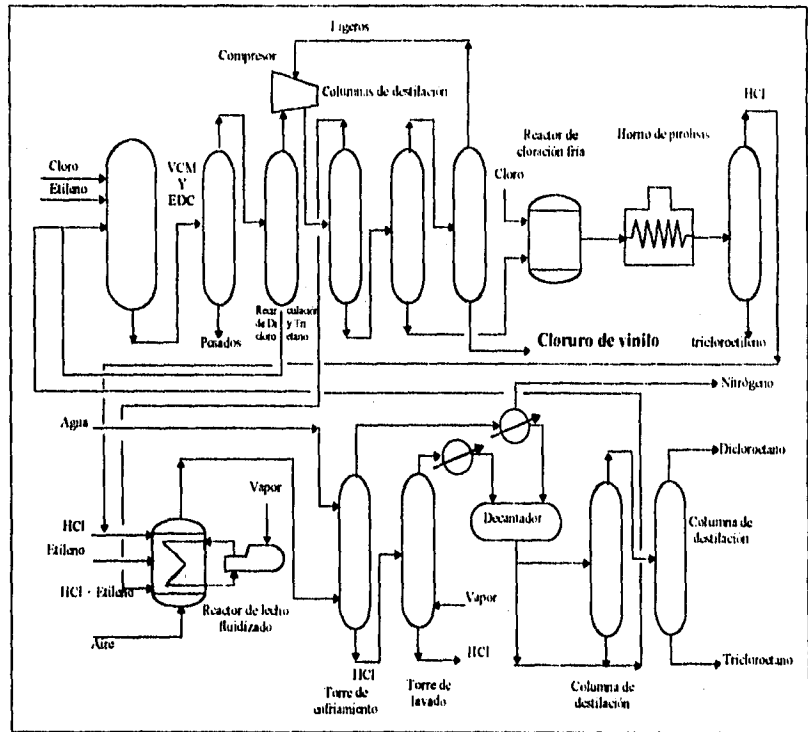


Figura 3.10: Proceso Pechiney Saint Gobain.

3.10.13 PROCESO SCIENTIFIC DESIGN.

En este proceso se combinan el etileno y el cloro gaseosos en un sistema de reacción catalítico para formar EDC.

El reactor es alimentado con EDC líquido proveniente de la unidad de purificación que sirve como solvente a los gases reaccionantes, además de ser un medio de enfriamiento, ya que la reacción adicional que se realiza en este paso es extremadamente rápida y tiende esencialmente a la formación de EDC sin formación apreciable de compuestos clorados.

La corriente obtenida es purificada en un sistema de columnas de destilación, en donde son eliminados los compuestos de alto y bajo punto de ebullición. El EDC puro producido es condensado y alimentado a un horno de fuego directo donde se realiza la pirólisis para producir cloruro de vinilo y HCl.

Los gases de salida son enfriados rápidamente para recuperar casi por completo los productos deseados. El cloruro de vinilo es pasado por un tren de destilación para su purificación. El EDC sin reaccionar, junto con los residuos de alto punto de ebullición, son recirculados a la sección de purificación del dicloroetano.

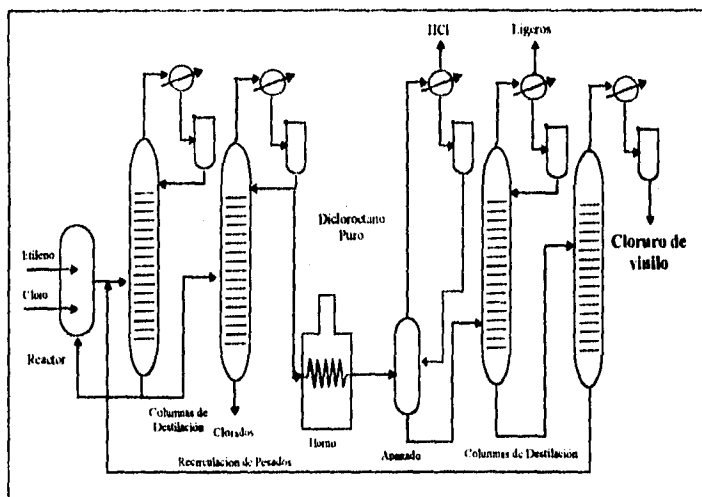


Figura 3.19: Proceso Scientific Design.

3.10.14 PROCESO SHELL.

Este proceso utiliza como materia prima etileno y cloro, los cuales son inyectados a una corriente líquida de EDC que contiene catalizador.

Los productos de reacción pasan por un cambiador de calor para mantener la mezcla a temperatura ambiente. La mezcla se alimenta a una torre de separación donde se eliminan los gases inertes (constituidos principalmente por nitrógeno, hidrógeno, oxígeno y etano) y el exceso de etileno que no reaccionó. El separador cuenta con un sistema de recuperación del EDC que tiende a escapar por la purga de gas, ésta recuperación se basa en la absorción de los vapores en el mismo EDC líquido.

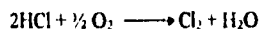
La corriente de EDC pasa a la sección de lavado donde, por medio de agua y agitación turbulenta, el catalizador contenido pasa a la fase acuosa y se elimina de la corriente, la cual es almacenada para su posterior alimentación a un tren de destilación para eliminar el agua y los contaminantes de bajo y alto punto de ebullición. La eficiencia de este paso es esencial en el proceso, eliminando hasta un rango de ppm los contaminantes que perjudican la reacción de pirólisis.

El EDC con una pureza mayor del 95% es vaporizado y alimentado a un horno de pirólisis de fuego directo para obtener el cloruro de vinilo y HCl. Esta reacción se efectúa a baja presión y en forma no catalítica para evitar formaciones de subproductos indeseables.

La corriente que sale del horno es enfriada súbitamente para evitar reacciones laterales, posteriormente pasa por un tren de fraccionamiento que constituye la sección de purificación del cloruro de vinilo. Aquí es donde se separan del cloruro de vinilo el HCl y el EDC que no reaccionó, éste último es recirculado a la sección de purificación de EDC.

El cloruro de vinilo se rectifica por destilación para obtener la pureza necesaria en los procesos de polimerización.

De la sección de purificación de cloruro de vinilo sale también una corriente de HCl la cual, dependiendo de la situación local de demanda y costo del cloro y HCl, puede enviarse a una planta donde el ácido se transforme a cloro. La corriente del ácido reacciona con oxígeno en un reactor de lecho fluidizado que utiliza un catalizador especial para producir cloro y agua de acuerdo a la siguiente reacción:



La conversión que se realiza es de 75% aproximadamente. La corriente que sale del reactor pasa a la sección de recuperación, en donde el ácido que no reaccionó es separado y recirculado al reactor de cloro para obtener una conversión mayor.

El cloro del recuperador se seca y es diluido al 48% con un contenido del 48% de nitrógeno y un 4% de oxígeno, ya que este proceso permite el uso de cloro diluido junto con un cloro de alta pureza. Finalmente, el cloro obtenido se alimenta a la corriente catalítica de EDC líquido.

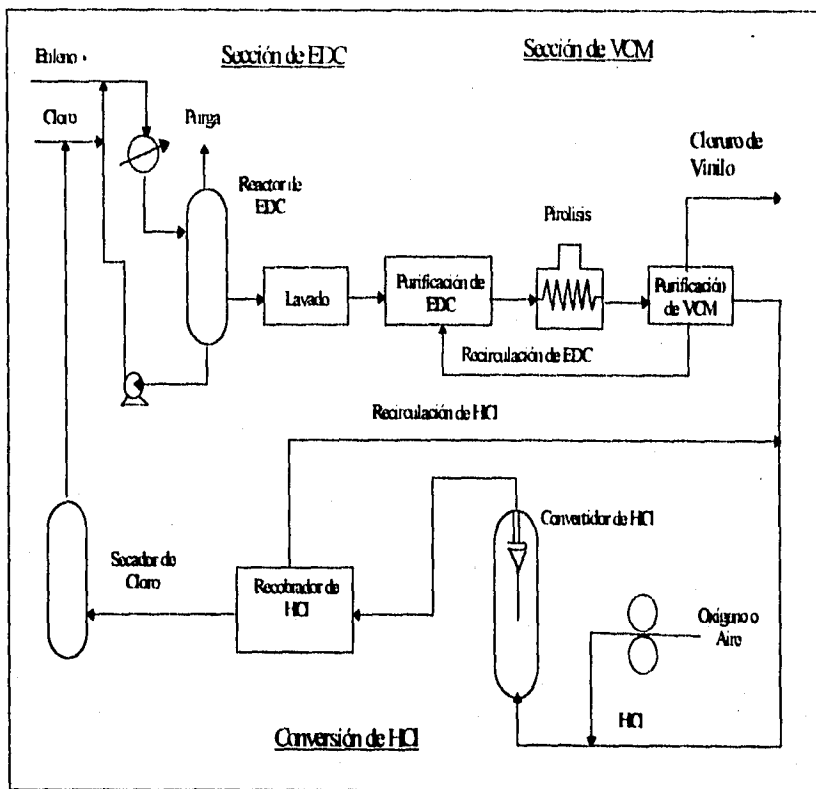


Figura 3.20: Proceso Shell.

3.10.15 PROCESO THE LUMMUS CO. (TRANSCAT).

Este proceso parte de etano y cloro para la producción de VCM. Cuando se desea, la alimentación puede ser reemplazada parcial o totalmente por etileno y cloruro de hidrógeno o por gases de hidrocarburos clorados y subproductos. El proceso también puede ser utilizado para producir hidrocarburos clorados (tri- y percloroetileno y clorometanos).

En el caso más simple, el etano y el cloro puros, son alimentados a un reactor de cloración/oxiclación/deshidrocloración, en presencia de una sal fundida que contiene oxicluro de cobre para formar cloruro de vinilo.

El cloruro de vinilo impuro que sale del reactor pasa a una sección del proceso donde se eliminan el agua de reacción, el bióxido de carbono y pequeñas cantidades de cloruro de hidrógeno; este último es recuperado y reciclado. La corriente principal es llevada a destilación donde el VCM es purificado.

En el reactor principal son recirculados etano, etileno, cloruro de etilo y dicloroetano, posteriormente los subproductos de hidrocarburos clorados son incinerados en un reactor de pirólisis para subproductos para formar CO_2 , HCl , C_{12} y H_2O .

Durante la reacción en el reactor principal, el oxicluro de cobre es convertido a cloruro cuproso y cúprico. El flujo de la sal fundida a el reactor de oxidación, es oxidado con aire para reformar al oxicluro de cobre. En un tiempo, se combinaban el HCl y el cloro, provenientes del reactor de pirólisis, con la corriente de sal fundida para formar el CuCl_2 . El gas proveniente del reactor de oxidación se manda a la corriente de la sección de proceso. Parte del gas es recirculado como gas de alivio y el resto puede ser tratado para ventearlo a la atmósfera, libre de inconvenientes contaminantes.

Los requerimientos típicos de una planta para producir un Kilogramo de VCM, son los siguientes:

Etano, 100%	0.603 Kg.
Cloro, 100%	0.574 Kg.
Vapor, 40 atm./400°C	3.72 Kg.
Retorno de condensado, 150°C	3.54 Kg.
Agua de enfriamiento, $\Delta T = -5^\circ\text{C}$	172 lt.
Energía eléctrica	0.149 kwh
Combustible	9 Kcal
Catalizador y químicos	despreciable

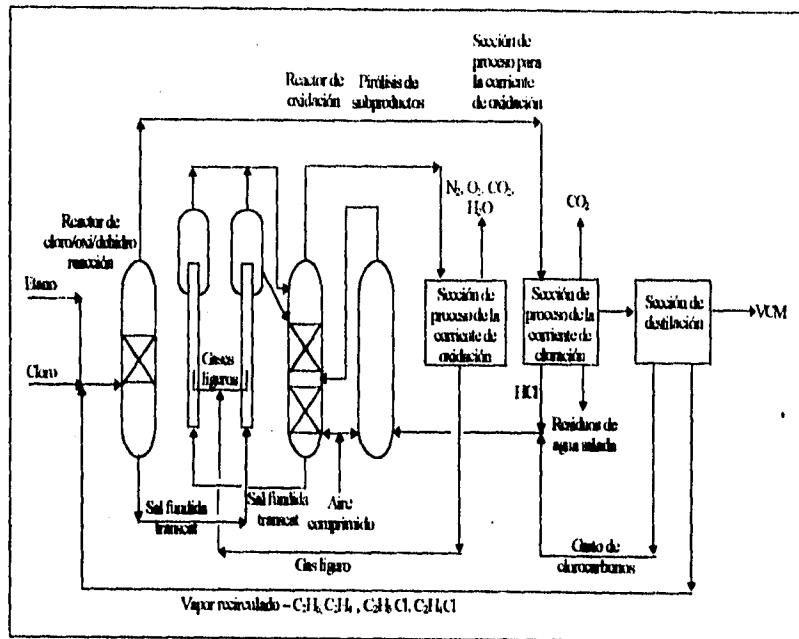
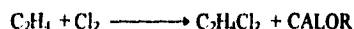


Figura 3.21: Proceso The Lummus Co. (transac).

3.10.16 PROCESO EUROPEAN VINYL CO. (AMERICAS), INC.

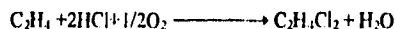
Este es un proceso para producir el monómero de cloruro de vinilo (VCM) y dicloroetano (EDC) a partir de etileno, cloro y oxígeno o aire.

El dicloroetano es producido en las secciones de cloración y oxiclación. En la cloración, el etileno y el cloro reaccionan en fase líquida para formar dicloroetano (EDC):



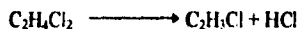
El calor de reacción es usado para destilar el dicloroetano producido en la cloración directa y en la sección de oxiclación de la planta, también como una recirculación del dicloroetano de la sección de pirólisis. Esto ahorra aproximadamente 0.6 ton. de vapor por tonelada de VCM sobre el proceso convencional. El proceso ganó el premio Kirkpatrick de ingeniería química en 1983.

En la sección de oxiclación el etileno, oxígeno y el ácido clorhídrico reaccionan para producir EDC:



Esta es una reacción catalítica en fase vapor, con el calor de reacción utilizado para generar vapor de alta presión. Utilizando en mayor cantidad el oxígeno que el aire, se reduce el venteo de gas en un 95%, también reduce la energía y los requerimientos del costo de capital.

El VCM es producido por pirólisis refinando el dicloroetano en un horno de pirólisis:



Después el producto obtenido de la pirólisis es apagado, los productos son separados y el ácido clorhídrico es recirculado a la sección de oxiclación. El VCM se obtiene con una alta pureza y el dicloroetano que no reaccionó es recirculado para purificación. Los residuos ligeros y pesados del proceso son reducidos a HCl en el reactor de reciclado por producto opcional (BPR), donde el ácido clorhídrico es recirculado a la sección de oxiclación. El afluente acuoso de la planta de VCM es vapor y puede ser tratado afuera.

El proceso de VCM puede ser balanceado de modo que únicamente sea producido VCM o el proceso puede ser acomodado para importar o exportar corrientes de EDC y HCl.

El proceso es automáticamente estable, de operación segura, puede ser holgado para dar una capacidad baja, además el proceso está diseñado para un arranque fácil y un fácil paro de actividades. El capital invertido, la operación y los costos de mantenimiento son bajos. Las eficiencias del cloro y del etileno exceden el 98%. No hay efluentes orgánicos del proceso.

Instalaciones Comerciales:

Hasta el año de 1992 existían 33 plantas en operación o en construcción las cuales tenían en conjunto una capacidad de producción de 4.3 millones de toneladas de VCM al año y 8.6 millones de toneladas al año de EDC. El rango de la capacidad de las plantas va desde 9,120 toneladas a 640,000 toneladas al año de VCM.

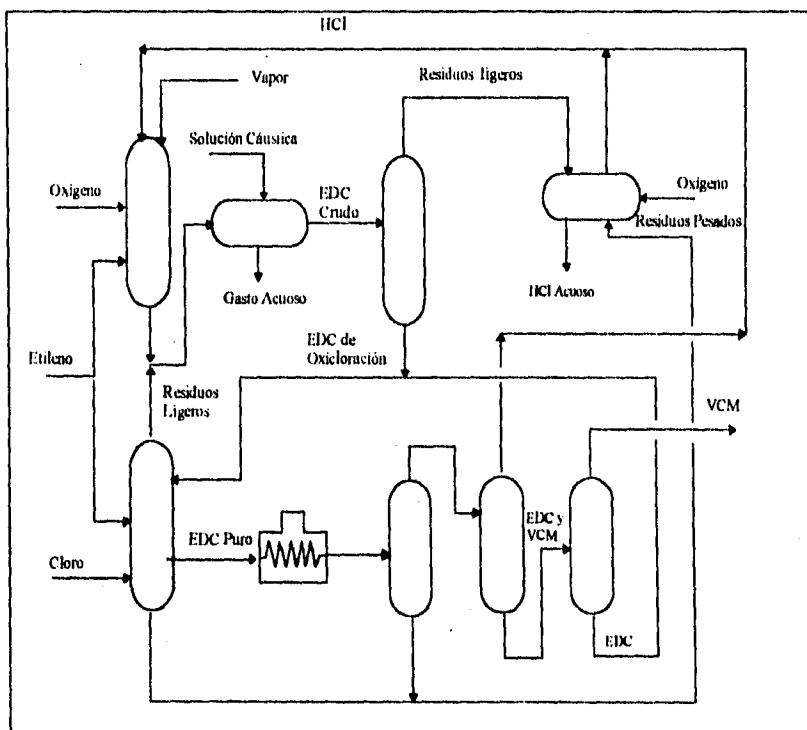


Figura 3.22: Proceso European Vinyl Co.

3.10.17 PROCESO THE GEON CO. (antiguamente una división de la B.F. GOODRICH).

Es un proceso para producir el monómero de cloruro de vinilo (VCM) a partir del etileno y del cloro, con dicloroetano como un intermediario. El ácido clorhídrico y/o el dicloroetano (EDC) pueden ser usados como corrientes de alimentación suplementarias o subproductos.

El EDC es producido tanto por cloración directa como por oxícloración. En la cloración directa el etileno y el cloro reaccionan en fase líquida para producir EDC. El calor liberado en esta reacción es recuperado y utilizado como medio de calentamiento en la destilación del EDC producido en las secciones de cloración directa y oxícloración, el dicloroetano que no reaccionó es recirculado de la columna recuperadora de HCl-VCM.

El EDC purificado se lleva a una pirólisis térmica donde se transforma en VCM y HCl. El efluente que sale del horno es apagado y alimentado a la recuperadora HCl-VCM, primero el HCl es destilado sobrecalentándolo y es recirculado a la sección de oxícloración. Luego el EDC que no reaccionó es destilado como fondos y recirculado a la sección de purificación. La alta pureza del producto VCM satisface o excede todos los grados de especificación del monómero.

En la sección de oxícloración el HCl recirculado se combina con etileno y oxígeno en un reactor de lecho fluidizado (innovada por Geon) para producir dicloroetano adicional y agua. Esta reacción también es exotérmica. La energía recuperada como vapor puede ser usada para la purificación de EDC y VCM. Usando oxígeno en lugar de aire se incrementa la eficiencia del etileno, mientras que se reduce el venteo en la oxícloración por arriba del 97%, y los requerimientos de costos de capital.

Después del apagado, al subproducto agua se le quita el vapor, es decantada y tratada previa descarga. El dicloroetano producido en la sección de oxícloración es lavado y despojado de residuos ligeros antes de combinarse con el dicloroetano producido en la cloración y el dicloroetano que no reaccionó de la recuperadora de HCl-VCM se remueve de residuos pesados.

Los residuos pesados y ligeros pueden ser completamente recirculados en un proceso opcional de oxidación catalítica, el cual recupera el cloro y genera vapor a alta presión. Un reactor opcional de hidrogenación, convierte trazas de acetileno y recircula el HCl del etileno para proveer eficiencia de cloración y productos de oxícloración puros.

El proceso Geon es flexible permitiendo cualquier combinación de importación o exportación de corrientes de HCl o EDC. La automatización provee un ahorro, es de operación estable, permite bajar la capacidad de producción de manera holgada, de arranque y paro fácil. El factor humano, capital, operación y costos de mantenimiento son bajos. Geon provee la propiedad y la patente del sistema de catálisis para oxícloración, el proceso de oxidación catalítica y la hidrogenación. La planta de etileno y las eficiencias de clorado son ampliamente reconocidas en la industria.

Instalaciones Comerciales:

Cuenta con 36 plantas (operando o en construcción). La tecnología Geon es de alcance mundial, tiene una capacidad combinada anual de 6.3 millones de toneladas al año y 10.5 millones de toneladas de EDC. El rango de capacidades de las plantas va desde 28,000 toneladas al año hasta 730,000 toneladas al año de VCM.

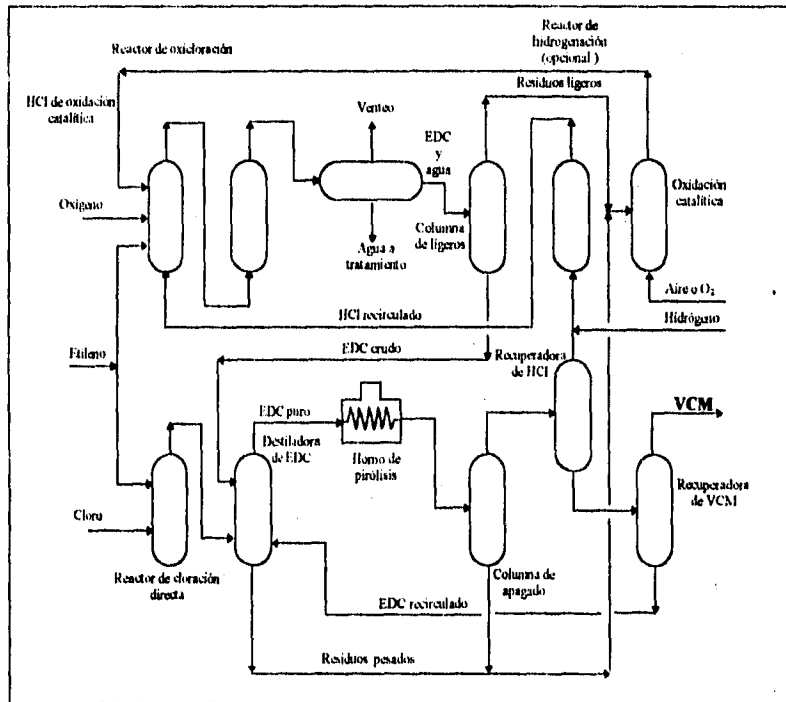


Figura 3.23: Proceso The Geon Co.

3.11 Ventajas y desventajas de los diferentes procesos de VCM.

- Monsanto (Scientific desing Co. Inc.).

Ventajas:

Para evitar la corrosión y daños al catalizador, se acondiciona la materia prima favoreciendo también la producción de EDC.

El tanque de almacenamiento de EDC crudo cuenta con un colchón de nitrógeno para evitar pérdidas.

Desventajas:

El reactor de oxícloración opera a temperaturas mayores que los demás procesos comerciales, lo cual origina una mayor corrosión producida por el ácido clorhídrico.

- B.F. Goodrich Chemical Co.

Ventajas:

Se utiliza un catalizador de alta selectividad, originando una conversión alta.

Debido a las condiciones del proceso, el material de construcción del reactor puede ser de acero al carbón, evitando riesgos de corrosión.

El HCl que no reacciona es diluido con agua de reacción, el cual puede ser tratado fácilmente.

Emplea un sistema de recuperación de alta eficiencia, basado en la absorción - desorción del aire como agente oxidante.

Desventajas:

Los vapores que no son recuperados en las unidades de recuperación, son venteados a la atmósfera.

La baja formación de HCl como subproducto para su reutilización, limita este proceso.

- PPG Industries, Inc.

Ventajas:

La producción de HCl satisface la cantidad requerida para la alimentación en el reactor de oxícloración. También el proceso está diseñado para recibir HCl en exceso en la alimentación.

El proceso puede ser rearreglado para obtener EDC y/o HCl como subproductos o únicamente VCM.

Tiene bajo costo de mantenimiento y se opera casi libre de corrosión por el uso de oxígeno.

Desventajas:

La unidad de oxícloración debe ser operada con un flujo interno elevado bajo presiones moderadas, que implica incluir un excelente sistema de control en esta sección.

- Rhône-Poulenc

Ventajas:

Debido a las condiciones de operación en la pirólisis, no se tienen paros en los hornos y tiene ciclos de descoquización mayores a doce meses.

Se cuenta con un tratamiento biológico del agua.

- Stauffer.

Ventajas:

El calor liberado en la reacción de cloración es utilizado para precalentar el EDC puro antes de entrar al horno de pirólisis, ahorrando de esta manera energía.

Presenta la ventaja de utilizar aire u oxígeno en la sección de oxiclорación.

El proceso es operado con un mínimo de mano de obra y tiene un costo de mantenimiento bajo.

Desventajas:

El factor limitante en este proceso es la baja conversión de EDC a HCl y VCM (50-55%).

- Toyo Soda Manufacturing Co.

Ventajas:

La cloración directa se efectúa a una presión cercana a la atmosférica, constituyendo un reactor pequeño de fácil operación.

En la sección de oxiclорación se cuenta con un catalizador de alta selectividad, por lo que los gases reaccionan por completo en un solo paso por el reactor, lo cual elimina el uso de un sistema de recuperación.

Desventajas:

El etileno debe cumplir con determinada especificación en la alimentación del proceso para obtener una adecuada operación.

- Fluor Co. LTD.

Ventajas:

En la sección de cloración se utiliza un reactor convencional, evitando los problemas de diseño y los altos costos de equipo.

- Kureha Chemical Industry Co.

Ventajas:

El proceso presenta una conversión alta de la nafta para la producción de VCM.

Desventajas:

El factor limitante de este proceso es que su aplicación se desarrolla en áreas donde la producción de etileno no es lo suficientemente grande. En México la nafta está considerada como un petroquímico básico de producción y uso exclusivo de Pemex.

- Ethyl Corp's.

Ventajas:

Una proporción del gas de venteo es recirculado al reactor de oxícloración, lo que disminuye considerablemente las emisiones atmosféricas.

Desventajas:

El reactor de oxícloración es operado a presión y temperaturas altas, lo que lleva a un reactor con paredes de gran espesor para poder soportar las condiciones de operación.

- Mitsui Toatsu.

Ventajas:

El EDC que se produce en la sección de cloración directa se obtiene seco, libre de cloro y de catalizador debido a la innovación tecnológica de punto ebuliente que presenta el proceso.

Este proceso cuenta con un recirculado total de los gases, maximizando su utilización y evitando emisiones atmosféricas.

Desventajas:

Debido a su innovadora tecnología del punto ebuliente, esta sección debe operar a condiciones muy altas de presión y temperatura.

- Naugatuck.

Desventajas:

El proceso tiende a ser obsoleto con respecto a los procesos de producción de VCM que utilizan etileno, debido a que el etileno tiene un precio más barato.

- Pechiney - Saint - Gobain.

Ventajas:

Mediante una inversión adicional baja, este proceso puede tener una producción dual de productos clorados, tales como: tricloroetileno, tricloroetano y percloroetileno.

- Scientific Design.

Desventajas:

La producción de HCl como subproducto no es aprovechable como en otros procesos, ya que el proceso no tiene una sección de oxícloración.

- Shell.

Ventajas:

Este proceso cuenta con la versatilidad de convertir el HCl, obtenido de la sección de purificación del VCM, a cloro y poder ser utilizado como materia prima.

La reacción se realiza a temperatura ambiente para minimizar la formación de productos no deseados

Cuenta con un sistema de absorción de EDC en la purga del gas que evita las pérdidas de este.

La sección de pirólisis se lleva a cabo a baja presión.

Desventajas:

Como el equipo y las líneas de conducción están construidas de acero al carbón, para evitar la corrosión, la inversión es alta

- The Lunnum Co. (Transcat).

Ventajas:

Este proceso tiene la versatilidad de sustituir el etano y cloro por etileno y HCl o por hidrocarburos clorados

Se pueden producir hidrocarburos clorados tales como tricloroetileno, percloroetileno y clorometanos.

Desventajas:

Es un proceso que comercialmente no se encuentra completamente desarrollado, presentando problemas de escalamiento.

- European Vinyls Co. (EVC)

Ventajas:

Se puede utilizar aire u oxígeno en la sección de oxícloración.

El calor de reacción de la cloración directa se utiliza en la destilación del EDC.

El proceso está diseñado para un fácil arranque y un fácil paro de actividades.

Tiene bajos costos de mantenimiento y de operación, al igual que el capital invertido.

El proceso no tiene efluentes orgánicos.

- The Geon Co.

Ventajas:

Se puede utilizar aire u oxígeno en la sección de oxícloración.

El calor de reacción de la cloración directa y el calor liberado en la sección de oxícloración, se utiliza en la destilación del EDC.

Esta tecnología cuenta con un proceso opcional para recuperar cloro por medio de oxidación catalítica y generar vapor de alta presión

La siguiente tabla muestra las tecnologías, el país de origen, tipo de proceso y las diferencias que existen en la sección de oxiclación (si se presenta).

Comparaciones de los procesos de VCM.				
Licenciador	Origen	Proceso	Sección de. Oxicloración (Aire u Oxígeno)	Sistema catalítico
Monsanto.	U.S.A	Balanceado	Aire u Oxígeno	Lecho fluidizado
B.F. Goodrich	U.S.A	Balanceado	Aire u Oxígeno	Lecho fluidizado
PPG.	U.S.A	Balanceado	Oxígeno	Patentado por PPG
Rhône Poulenc	Francia	Balanceado	Aire	Lecho fluidizado
Stauffer	U.S.A	Balanceado	Aire u oxígeno	Lecho fijo
Toyo Soda	Japón	Balanceado	Aire	Lecho fijo
Fluor	U.S.A	Balanceado	Aire	Lecho fluidizado
Kureha	Japón	A partir de Nafta	Oxígeno	-----
Ethyl	U.S.A	Balanceado	Aire	Lecho fluidizado
Mitsui Toatsu	Japón	Balanceado	Oxígeno	Lecho fluidizado
Naugatuck	U.S.A	A partir de acetileno	No presenta	-----
Pechiney	Francia	Balanceado	Aire	Lecho fluidizado
Scientific Desing	U.S.A	Cloración directa	No presenta	-----
Shell	U.S.A	Cloración directa	No presenta	-----
The Lummus	Francia	A partir de etano	No presenta	-----
EVC		Balanceado	Aire u Oxígeno	Lecho fluidizado
The Geon	U.S.A	Balanceado	Aire u Oxígeno	Lecho fluidizado

4.- DESCRIPCIÓN DE TECNOLOGÍAS PARA LA OBTENCIÓN DE POLI(CLORURO DE VINILO)(PVC).^(ref. 53-60)

4.1 Producción del PVC.

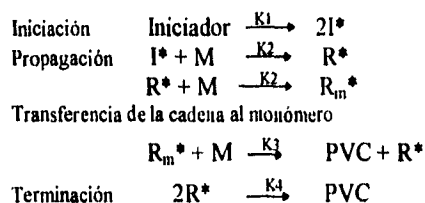
La producción de poli(cloruro de vinilo) (PVC) se lleva a cabo mediante la polimerización del monómero de cloruro de vinilo, para esto existen cuatro procesos básicos para lograrlo:

- Masa.
- Solución.
- Suspensión.
- Emulsión.

Todos estos procesos se basan por el método de lotes o cargas (Batch's), debido a que los productos formados deben de tener características similares para obtener las propiedades adecuadas de la resina. Este tipo de reactor admite todos los reactivos al principio y los procesa según un curso predeterminado de reacción, durante el cual no se alimenta o se extrae algún material; teniendo así un mejor control en los parámetros involucrados.

La polimerización en todos estos procesos es iniciada por radicales libres producidos por la descomposición térmica de peróxidos o persulfatos, los cuales son escogidos para lograr un rango de descomposición que produzca la polimerización y que sean capaces de remover el calor producido en el reactor. Para los procesos de solución y masa entre los más utilizados se encuentra el Di-isopropil peroxidicarbonato, en emulsión se utiliza el persulfato de amonio. El peróxido más común es el peróxido de benzoilo. La polimerización continúa a temperaturas de 40-70 °C con producción de calor.⁽⁵³⁾

El esquema general de reacción y la cinética inicial son los típicos de una reacción de cadena de radicales libres.⁽⁵⁷⁾



La polimerización del cloruro de vinilo es inhibida por oxígeno, óxido nítrico y otros inhibidores de radicales libres. Las cinéticas complejas se originan debido a las reacciones mixtas que se desarrollan (consecutivas y paralelas) y que es una reacción en cadena con radicales libres muy activos que rompen la doble cadena del monómero. La terminación de

las reacciones (K_t) son retardadas debido a la reducción de la movilidad del radical en la fase polimero. Consecuentemente, la velocidad de la reacción total se incrementa generalmente con la cantidad de polimero formado como se observa en la siguiente gráfica.⁽⁵⁷⁾

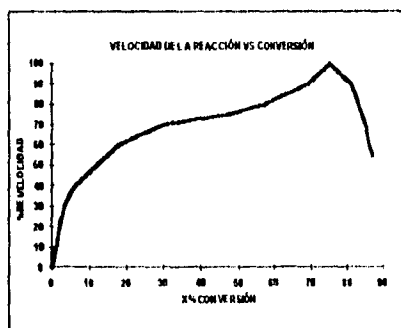


Figura 4.1: Velocidad de reacción vs conversión.

Al igual que a la velocidad de la polimerización, la distribución del peso molecular del producto final, se ven influenciados por parámetros tales como sensibilidad a la temperatura de reacción, la concentración y el tipo de iniciadores aplicados. El peso molecular del PVC decrece con el incremento de la temperatura de polimerización. La relación de la temperatura de polimerización para un peso molecular promedio dado (viscosidad inherente) se muestra en la siguiente gráfica.⁽⁵⁷⁾

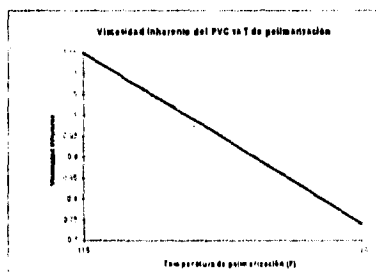


Figura 4.2: Viscosidad inherente vs T de polimerización.

La distribución del peso es de gran importancia ya que es el que proporciona las características de procesamiento de la resina. El peso molecular también puede ser reducido por un agente de transferencia de cadena, el cual reacciona con la cadena del polimero en crecimiento más rápidamente que el monómero originando una nueva iniciación de cadena.

Los agentes de transferencia de cadena más comunes son los mercaptanos, tioglicolatos, hidrocarburos halogenados y aldehídos alifáticos.

La tendencia en estos procesos ha sido usar reactores cada vez más grandes, los cuales típicamente tienen una capacidad en el rango de 7,500 a 28,000 litros, aunque recientemente, han sido instalados reactores con capacidad de 98,500 a 130,000 litros.

4.1.1 Proceso de Suspensión.

La polimerización por suspensión, de gran importancia técnica, es usada en una estimación del 82% de la producción de los Estados Unidos.

Este proceso ha sido utilizado para producir homopolímeros y copolímeros empleando agua (desionizada y deaerada) como fase continua, con monómero de cloruro de vinilo disperso por medio de vigorosa agitación en finas gotas en el agua, controlando el tamaño y dando un polímero granular y de agentes de suspensión, los cuales minimizan la fusión de los granos en crecimiento formando una capa protectora. La polimerización es originada por medio de iniciadores solubles en el monómero. Los iniciadores usados generalmente en este proceso son perésteres, peroxidicarbonatos, peróxido.⁽⁵⁵⁾

La selección de los iniciadores es importante desde el punto de vista de la productividad, donde se pueden emplear combinaciones de iniciadores para llevar a cabo una mayor uniformidad en la reacción. También es importante considerar los efectos del iniciador sobre la estabilidad térmica del polímero (el iniciador absorbe parte del calor producido en la reacción para su descomposición en radicales), seguridad y su conveniencia de uso. Estos son prácticamente insolubles en agua (10 a 1,000 mg/kg. de agua), pero influyen en la concentración del reactor y en la estructura de la resina. La hidrólisis del iniciador y las impurezas afectan el color de la resina y sus propiedades eléctricas. Las nuevas formulaciones de los iniciadores dispersos en agua ofrecen un gran margen de seguridad y una alimentación automática al reactor.⁽⁵⁷⁾

La clave para obtener la calidad deseada es el sistema de suspensión utilizado. Las propiedades hidrofóbicas-hidrofílicas y, por lo tanto, la solubilidad de los agentes de suspensión en el monómero y en el agua, son los factores importantes en la determinación de las propiedades de la resina y la aglomeración de los granos.

El tamaño de las partículas que se obtienen por este proceso está en un rango de 100 y 200 micras, las cuales sedimentan inmediatamente con forma de perlas duras en la fase acuosa o se mantienen en suspensión por medio de una acción mecánica y por la presencia de un agente de suspensión. El tamaño del grano puede ser reducido por el incremento de la concentración de los agentes de suspensión.

Los reactores son diseñados para soportar fuertes presiones internas, de acero inoxidable o de acero al carbón vitrificados para minimizar la incrustación en las paredes, encaquetados, provistos de agitadores y deflectores para lograr una mejor agitación.

La prevención de la incrustación de polímero sobre las paredes del reactor, ha incrementado la productividad del reactor por la reducción de su lavado, mejorando la

calidad del producto. El tamaño del reactor varía de 7.57 a 190 m³ (2,000 a 50,000 galones). La relación entre el agua y el cloruro de vinilo es de (1.2-4):1. Esta relación permite grandes cargas de monómero para un reactor dado, mientras que altos contenidos de agua facilitan el control de la temperatura y permiten obtener altas conversiones, debido a un mayor flujo de los lodos obtenidos de agua y PVC lo que permite la adecuada disipación de calor involucrado durante la polimerización, incrementándose así la conversión del producto.⁽⁵⁶⁾

Las interacciones entre el monómero al igual que las interacciones entre las partículas del polímero en crecimiento conducen a diferencias en la estructura del PVC. Los factores que afectan el tamaño y la distribución de la partícula, la densidad aparente y la forma de la partícula se relacionan con el diseño de los agitadores, la velocidad de la agitación, la posición de los deflectores, el nivel del líquido, los aditivos que no reaccionan, la viscosidad y los tipos de agentes de suspensión aplicados durante la polimerización.

Se desea una resina uniformemente porosa por su fácil remoción de VCM y su fácil procesado. Las regiones con grandes cantidades de gel pueden liberar VCM lentamente (la gelación se define como el punto donde todo el líquido es absorbido por la resina u otros ingredientes sólidos; el gel impide de esta manera la separación del monómero líquido de la resina) formando un proceso de depuración de poca eficiencia y puede causar deformidades en el producto final.

Otras variables de importancia en este proceso son las impurezas presentes, el orden de la adición de los materiales de reacción y el grado de agitación, así como el control de la temperatura de reacción.

Los agentes más comunes de suspensión (todos solubles en agua para minimizar la aglomeración de partículas a través de la polimerización e incrementar la viscosidad de la solución, disminuyendo el proceso de unión de las gotitas formadas) que pueden ser usados en el proceso son: alcohol polivinílico, gelatina, copolímero de anhídrido maléico acetato de vinilo y derivados de celulosa. Estos agentes de suspensión son insolubles en el monómero.

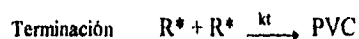
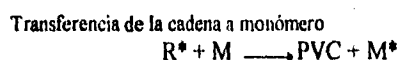
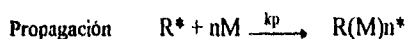
En la reacción de polimerización, el peróxido de lauroilo interviene como iniciador. Como el peso molecular del producto obtenido está en función de la temperatura de polimerización, la disminución de esta última incrementa el peso molecular. Debido a la naturaleza inestable de la suspensión, el control de la temperatura es complicado y la agitación es crítica, por lo que a medida que la viscosidad aumenta dentro de las partículas, la rapidez de la reacción aumenta, y esto lleva a un incremento de la temperatura. Por otra parte, la viscosidad de la fase continua no cambia durante la reacción.⁽⁵⁶⁾

La cinética de la polimerización por suspensión es idéntica a la polimerización de masa, la cual muestra una conversión mayor en la reacción. El peso molecular de la resina resultante es prácticamente independiente de la concentración del iniciador y muestra solamente un ligero incremento con el aumento de la conversión. La polimerización se puede dividir en dos fases, donde parte del polímero se forma en la solución del cloruro en tanto que otra parte se forma en el crecimiento del polímero; así que la mayoría del polímero es formado en la segunda fase.

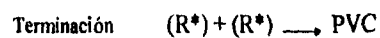
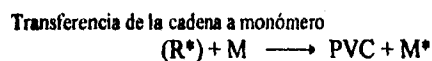
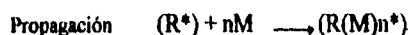
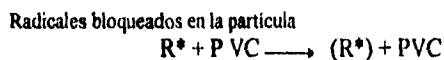
Las cinéticas y los mecanismos de ambas polimerizaciones son tratadas generalmente juntas debido a que la gota de suspensión es considerada como una polimerización de masa en pequeña escala. En la polimerización del cloruro de vinilo, el polímero precipita fuera del

monómero cuando la cadena alcanza 10-20 unidades repetidas de monómero de largo. El polímero precipitado se incrementa por el monómero en solución, y el grado de terminación reducido en la fase de crecimiento en gel puede ser el responsable, por observación de que incrementa la conversión, del incremento en el grado de polimerización. La polimerización es acompañada por un 35% de contracción de volumen. La reacción realizada se puede describir como sigue:⁽⁵³⁾

Reacciones en la fase líquida.



Reacciones en las partículas del polímero.



Donde R^* = Cadena del radical en la fase líquida, M = Molécula de monómero, M^* = Radical del monómero en la fase líquida, (R^*) = Cadena del radical bloqueada en la partícula del polímero. Los símbolos k_i , k_p y k_t indican las constantes de velocidad de reacción para la iniciación, la propagación y la terminación. Los valores absolutos para k_p y k_t a 60°C son 1.23×10^5 y 2.3×10^{10} L/(mol.s), respectivamente.⁽⁵³⁾

A continuación se da la formulación contenida para efectuar la polimerización en suspensión:

- Monómero de cloruro de vinilo 100 partes en peso.
- Agua desionizada y deaerada 200 partes en peso.
- Peróxido de lauroilo 0.1 partes en peso.
- Alcohol polivinílico 0.1 partes en peso.

Tiempo de reacción: 4-6 horas

Conversión de la reacción : 95%

La mezcla agitada es calentada a temperatura de reacción, usualmente entre 45-75°C, y el calor generado por la polimerización es removido con agua de enfriamiento.

Después de desarrollada la reacción, la mezcla es transferida a un tanque de depósito donde se recupera el monómero que no se transformó. Para eliminar el monómero remanente de la resina, se utiliza una columna agotadora que remueve los residuos de cloruro de vinilo casi por completo. En este proceso, la resina contaminada se pasa a través de una columna vertical en la cual pasa vapor, después la suspensión es alimentada a una centrifugadora al vacío o a un decantador para eliminar el agua, posteriormente la resina se seca con una corriente de aire caliente en un secador rotatorio o de lecho fluidizado (sección de evaporación o secado) y enfriada para reducir la cantidad de humedad contenida de la corriente de aire. La humedad del aire se elimina a través de un filtro. El último paso de este proceso consiste en tamizar la resina para que sea empacada. La siguiente figura nos muestra el diagrama típico de este proceso.⁽³⁴⁾

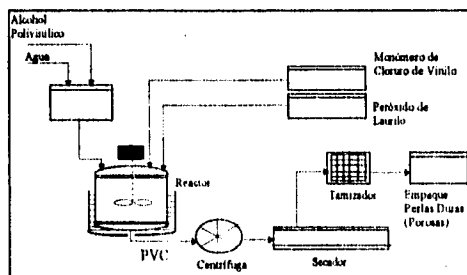


Figura 4.3: Proceso típico de polimerización en suspensión.

4.1.2 Proceso de Emulsión.

En este proceso, se obtienen partículas finas mediante la dispersión del polímero en agua a través de la aplicación de agentes emulsificantes para producir resinas con tamaño de partícula extremadamente finas. A concentraciones bajas de agente emulsificante se comporta como un electrolito debido a que este es distribuido uniformemente en la fase acuosa. Cuando se incrementa su concentración la tensión superficial entre las fases VCM-Agua disminuye y la conductividad de la mezcla aumenta. Después de una concentración crítica de emulsificante, la tensión superficial y la conductividad cambian lentamente y el emulsificante comienza a aglomerarse en grupos de 20 a 30 moléculas llamadas micelas.⁽⁵⁴⁾

Se añaden iniciadores solubles en agua y la polimerización comienza cuando un radical entra a aumentar una micela del emulsificante. Los iniciadores típicos son peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos, peroxidisulfatos y sistemas redox. Se suministra monómero adicional para el crecimiento de la partícula (látex) por difusión a través de la fase acuosa proveniente de las gotas de emulsión del monómero; se mantiene una estabilidad en el látex por adsorción adicional de las micelas remanentes. La terminación de la cadena tiene lugar dentro de cada partícula de látex por la interacción usual radical-radical.

En la fase acuosa, el iniciador en forma de radicales libres emigra a las micelas combinadas con las moléculas de VCM y comienza la cadena del polímero. Mientras que la partícula del polímero empieza a formarse, el emulsificante se reúne en la superficie y las moléculas de VCM se difunden a través de la fase acuosa y del emulsificante para el crecimiento de la cadena del polímero.

El calor de la polimerización es eliminado por medio del agua que se encuentra como fase continua. Normalmente se utilizan emulsificantes o agentes tensoactivos, tales como ésteres sulfatados, lauril sulfato de sodio, estearato de amonio, aceite de ricino, alcoholes altamente alquilados, así como simples jabones de sales de los ácidos láurico, mirístico, palmítico y esteárico. Los ftalatos sulfonados y los agentes emulsificantes de benzoato impiden que el polímero se incruste en el reactor.⁽⁵⁶⁾

Los jabones residuales afectan la claridad de los polímeros, viscosidad, resistividad eléctrica, absorción del agua y su estabilidad térmica.

La formulación de una polimerización por emulsión es la siguiente:

- Monómero de cloruro de vinilo 100 partes en peso
- Agua 150-250 partes en peso.
- Jabón o agente tensoactivo 2-5 partes en peso.
- Iniciador soluble en agua 0.1-0.4 partes en peso.

La reacción de polimerización por emulsión, requiere de un tiempo entre 2 y 3 horas, para obtener una alta conversión.

La temperatura de operación es de 40 a 55 °C. A temperaturas de operación más altas, se obtendría un PVC con peso molecular más bajo y más inestable térmicamente.

El monómero que no reacciona es eliminado por una bomba de vacío. En este proceso se prefiere el uso de iniciadores solubles en agua, como el peróxido de lauroilo. Se producen resinas de dispersión a través de un secado por aspersión extremadamente finas de 1 a 5 micras para la fabricación de plastisoles y organosoles, pero también se pueden obtener partículas de 0.2 micras que se emplean para la producción de látex, controlando la aglomeración de las partículas. Estas partículas son frecuentemente vendidas en forma líquida para su uso en pinturas basadas en agua, impresiones en tinta y acabados para papel y fábricas.

El producto final es una emulsión de polímero en agua (látex). Por este proceso se obtienen resinas de tipo homopolímero y copolímero, que generalmente se utilizan en la fabricación de plastisoles.

La polimerización por emulsión tiene importancia técnica en la producción del PVC, solo que sus resinas son más sensibles al calor y presentan una resistencia mecánica pequeña debido a su bajo peso molecular.

4.1.3 Proceso de Masa.

La polimerización del cloruro de vinilo por masa o volumen procede mediante un iniciador de radical libre añadido al monómero líquido. Este proceso se lleva a cabo sin la presencia de agua o diluyentes durante la polimerización del monómero. Como no se emplean agentes de suspensión ni emulsificantes, se logra obtener una alta pureza en el producto, esto origina que la mezcla se vuelva muy viscosa impidiendo la remoción de calor y conduce a un bajo peso molecular y a una extensa distribución del mismo.⁽⁵⁹⁾

Para vencer estos problemas, la polimerización en masa a nivel industrial opera en dos etapas, las cuales son la base de los procesos comerciales. En la primera de ellas se polimeriza hasta obtener una conversión del rango de 7-10% en un prepolimerizador, el cual es un reactor vertical equipado con una turbina agitadora de aspas planas y baffles, donde el monómero es polimerizado durante un período de 1-1.5 horas; al comenzar esta reacción aparecen dos fases, una de ellas es la del monómero líquido y la otra es el polímero sólido que se forma. Estos granos actúan como estructura para incrementar el polímero en la segunda etapa de la reacción. Esta estructura tiene gran influencia sobre las propiedades finales del producto. Para obtener una conversión deseada, es necesario que el número de granos formados en la primera etapa permanezcan constantes durante la reacción completa.⁽⁵⁸⁾

En la segunda etapa, la mezcla del prepolimerizador junto con más monómero e iniciador es introducida a un autoclave. El autoclave puede ser un reactor horizontal o vertical con capacidad aproximada de 15-47 m³ (4,000-12,500 galones), dos veces el tamaño del prepolimerizador, equipado solamente con un agitador de aspas rotatorio. En el reactor horizontal, las aspas están estructuradas en forma de jaula y rotan muy cercanamente a la pared del reactor. En el autoclave vertical, corre un tornillo de la tapa a lo más bajo del polvo circulante; una aspa en la base del reactor prevé la estabilidad y las alimentaciones del

tornillo. La reacción procede en fase líquida con un 25% aproximadamente de conversión. La reacción continúa bajo la presión de inicio en el autoclave para disminuir y liberar de monómero líquido para poder remover calor mediante un condensador. Se estima que el 60% de este calor es removido a través del condensador, 30% a través de la chaqueta y 10% a través de la flecha del agitador. El tiempo de reacción (de 3-9 horas) depende del producto deseado. Los iniciadores son similares a los empleados en la polimerización por suspensión. El monómero que no reacciona es removido por vacío y recuperado por compresión de vapor y condensación en un condensador de reciclado. La resina es transferida al recibidor por medio de un descargador de aire.

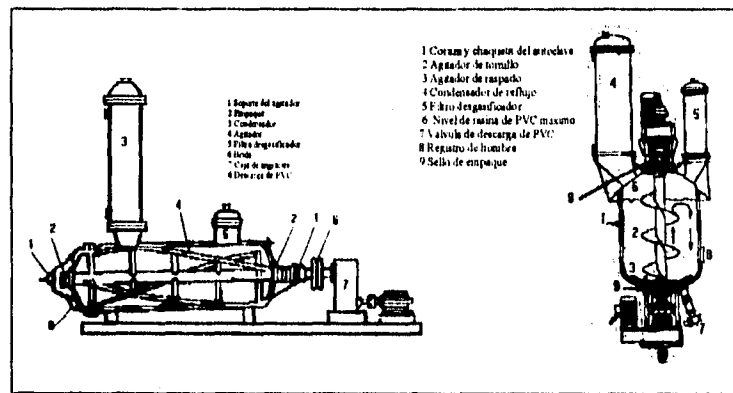


Figura 4.4: Autoclave horizontal y vertical.

Al final, el grano es análogo al obtenido en el proceso de suspensión (una partícula granular con un tamaño de 200 a 800 micras clasificada como tamices). En este proceso las resinas producidas tienen un alto valor de absorción de plastificantes debido a su porosidad, con buenas características de fusión y una alta claridad de película. La forma esférica de la partícula y el tamaño estrecho de distribución proporcionan resinas con un volumen de masa concentrado en un tamaño regular de partículas facilitando el grado de extrusión.⁽³⁸⁾

Las variables más importantes de controlar son la temperatura (50-60 °C) y la agitación; por este proceso se obtienen únicamente resinas de tipo homopolímeros.

Desde el punto de vista del proceso, la operación tiene un bajo costo de operación y de capital con un mínimo consumo de agua, no hay operación de secado y requiere poca materia prima.

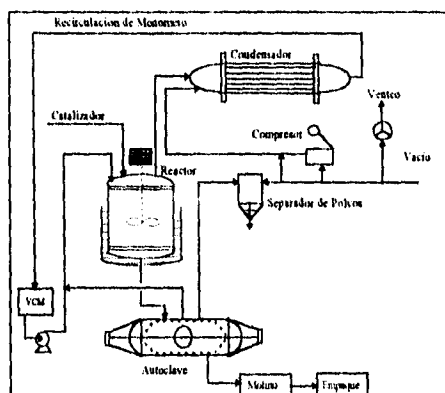


Figura 4.5: Proceso típico de polimerización por masa.

4.1.4 Proceso de Solución.

Este proceso también es conocido como polimerización por precipitación debido a que el polímero es insoluble en el solvente, ya que el solvente contiene monómero (miscibles), logrando la precipitación del polímero y facilitando su separación y su secado. Si el polímero es soluble en el solvente usado, el producto puede ser utilizado en solución o bien, la resina puede ser convertida hasta la forma de polvo.⁽⁵⁴⁾

El solvente de mayor aplicación es el n-buteno, pero también se pueden emplear el benceno, alifáticos clorados, ciclohexano y tetrahidrofurano, siendo soluble en los dos últimos.

El proceso permite una mejor transmisión de calor y elimina la aplicación de emulsificantes o agentes de suspensión, originando un producto con bajo nivel de impurezas. El control de la temperatura se lleva a cabo utilizando uno de estos solventes debido a su gran volatilidad, ya que el diluyente ayuda a sacar el calor producido en la polimerización por vaporización, esto es, actúan como un abatidor de calor.

Se emplea al peróxido de benzoylo como iniciador al 0.005% en peso. El proceso se utiliza para la fabricación primordial de copolímero de gran uniformidad con 10-25 % de acetato de vinilo y 75-90 % de cloruro de vinilo. El tamaño de las partículas en la precipitación es aproximadamente de 0.2 micras. Su principal desventaja es el alto costo de producción, lo que lo hace un proceso menos comercial.⁽⁵⁵⁾

La aplicación principal del proceso es para lacas y barnices para recubrimientos de envases metálicos, donde la calidad y uniformidad justifica el costo de producción.

4.2 Clasificación de las resinas de PVC.

Las resinas de PVC se clasifican en Homopolímeros y Copolímeros.

Los homopolímeros se obtienen por la unión de monómeros iguales de cloruro de vinilo. Para modificar sus propiedades se hace el uso de la copolimerización.

Los copolímeros se obtienen mediante la unión de el monómero cloruro de vinilo con una cierta cantidad de otro monómero diferente llamado comonómero el cual mejora al fusión de las gotas del polímero: estos pueden procesarse a altas temperaturas, se ven menos afectados por las operaciones del proceso, mejoran la calidad de la resina en lo que respecta con su flexibilidad y su limitada solubilidad en solventes. Existe una gran variedad de monómeros para copolimerizar al cloruro de vinilo, entre los cuales tenemos a otros hidrocarburos halogenados insaturados, estireno y halogenados derivados, ésteres y éteres vinílicos, olefinas, dienos, ésteres y otros derivados de acrílico y ácidos metacrílicos.¹⁵⁶⁾

Los copolímeros mejoran las propiedades debido a que estos incrementan la flexibilidad, pero no son adecuados para los requerimientos de solubilidad.

Los distintos monómeros reaccionan a diferentes velocidades, por lo que la composición del polímero formado en un instante difiere de la composición de la fase monomérica. Si se usa un comonómero que tenga una velocidad de reacción mayor al cloruro de vinilo, se obtendrá un polímero rico en el comonómero durante la primera etapa de la reacción y el formado en la última, tenderá a ser prácticamente PVC puro, conteniendo solamente una pequeña cantidad de comonómero. Esto es debido a la adición de los diferentes tipos de ingredientes para formar el copolímero, la cantidad relativa de cada monómero usado en la reacción también puede variar para producir un número ilimitado de posibles combinaciones de tipos y cantidades de monómeros.

Para obtener un copolímero de PVC de composición uniforme deberá irse dosificando el comonómero dentro de la polimerización a la misma velocidad a la que se está consumiendo por la reacción. Entre los comonómeros que reaccionan así tenemos al cloruro de vinilideno, ésteres acrílicos y ésteres maléicos.

Entre los principales copolímeros tenemos al acetato de vinilo, acetato de vinilidieno y ésteres acrílicos.

El contenido de acetato de vinilo en el copolímero varía del 2 al 20 %. El copolímero con un contenido de 2 % se usa para calandreo y los de 20 % se usan para aplicaciones de solución, fabricación de discos fonográficos y losetas para pisos.

El copolímero de vinilidieno es posible con un contenido entre 4 a 40 %. El copolímero con un 40 % de vinilidieno se usa en los recubrimientos de latas de cerveza.

El peso molecular del producto puede ser controlado por la adición de agentes de transferencia de cadena, tales como el tricloroetileno.

Existe otro método para modificar las propiedades de la resina de PVC, sobre todo de resistencia a la temperatura, que recibe el nombre de post-cloración.

Este proceso consiste en aumentar el contenido de cloro en las moléculas, en un 20 % aproximadamente, y el producto recibe el nombre de cloruro de polivinilo clorado (CPVC).

La molécula de PVC contiene normalmente 57 % de cloro y al efectuarse la post-cloración se eleva al 65 %. Esto se logra al tratar dicha molécula con cloro o cloroformo, llevándose a cabo una sustitución de hidrógeno por cloro. La resina de PVC, tanto homopolímero como copolímero, se obtiene en forma de polvos.

Existe otra clasificación para las resinas de PVC, y es aquella referida a su peso molecular, es decir, que hay resinas de peso molecular alto (PMA), peso molecular medio (PMM) y peso molecular bajo (PMB). Las primeras se destinan para elaborar productos flexibles como mangueras y zapatos. Las segundas se aplican en la fabricación de tubería y perfiles rígidos, y por último, las terceras se utilizan en la producción de películas, botellas y conexiones de partes eléctricas.⁽⁵⁵⁾

Procesos de polimerización del Monómero de cloruro de vinilo		
Ingredientes	Proceso	Tipo de resinas
Monómero cloruro de vinilo		
Agente de suspensión	Suspensión	Homopolímeros
Iniciador		Copolímeros
Agua		
Monómero cloruro de vinilo		
Agente de emulsión	Emulsión	Homopolímeros
Iniciador		Copolímeros
Agua		
Monómero cloruro de vinilo	Masa	Homopolímeros
Iniciador		
Monómero cloruro de vinilo		Homopolímeros
Iniciador	Solución	Copolímeros
Solvente		

4.3 Procesos Comerciales.

Entre los procesos comerciales para la obtención del PVC, el más común de ellos es el proceso de polimerización por suspensión, debido a sus características expuestas en puntos anteriores a este; le siguen en orden los procesos de polimerización por masa, emulsión y solución.

A continuación se describen varios procesos de polimerización de los principales iniciadores en el mercado mundial para la manufactura del PVC.^{(59), (60)}

4.3.1 PROCESO ATO CHIMIE.

Proceso por suspensión para la polimerización del monómero de cloruro de vinilo (VCM); cubriendo el gran rango de aplicaciones del PVC logrando una cantidad pequeña de monómero residual en la resina; la calidad que se obtiene en la resina satisface los requerimientos para empaque de alimentos.

La polimerización se desarrolla en un medio acuoso el cual actúa como un agente dispersante y de transferencia de calor. Se utilizan combinaciones de distintos iniciadores como dispositivos de lavado automático de recipientes, evitando de esta manera la intervención del factor humano. El avance tecnológico para la desgasificación y depuración trae como consecuencia una alta producción y un bajo contenido de monómero en la resina final. La atención especial dedicada a la ingeniería para la realización de la planta, se somete a las reglas más estrictas para considerar el nivel del monómero en la atmósfera de la planta.

Los requerimientos por tonelada de polímero son los siguientes:

- VCM.....1.010 ton
- Vapor1 ton
- Agua de enfriamiento...110 m³
- Agua de proceso.....3 m³
- Electricidad.....120 Kwh

Instalaciones Comerciales:

Ato Chimie tiene una capacidad mundial instalada de 110,000 ton/año. Se prevén grandes expansiones en un futuro próximo.

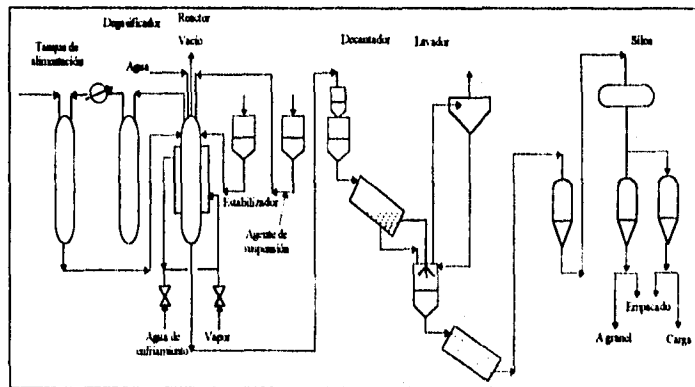


Figura 4.6: Proceso Ato Chimie.

4.3.2 PROCESO RHÔNE-POULENC S.A.

Este proceso se realiza por lotes en dos pasos para la manufactura de la resina de PVC a partir de VCM y iniciadores, el cual es un proceso en masa.

Dependiendo de las condiciones de operación es posible variar las propiedades de la resina para valores de K entre 50 y 75, densidad de polvo de 0.5 a 0.68 g/cm³, porosidad de 8 a 40 cm³/phr (cm³ por 100 partes de resina) y un diámetro de 50 a 200 micras.

Se pueden producir todos los homopolímeros disponibles por los procesos convencionales; sin embargo se conserva una relación entre la densidad de polvo y la porosidad.

El VCM recibido en un tanque del cual es bombeado a través de un filtro para ser prepolimerizado en un autoclave vertical. La primera etapa de polimerización procede en medio líquido de VCM en presencia de iniciadores. El prepolimerizador está equipado con agitación turbulenta. La presión de operación y las condiciones de agitación fijan la distribución del tamaño de partícula. Entre el 8 y 12 % del monómero es convertido dentro de la semilla de PVC (semilla es la partícula que da origen a la formación de la molécula polimerizada de PVC).

El producto del reactor principal es transferido dentro de uno de los post-polimerizadores, estacionario horizontal, acompañado con iniciadores y monómero adicionales. Estos autoclaves están equipados con un mecanismo de mezclado de baja velocidad. Este segundo paso es el que inicia el crecimiento de las moléculas de PVC. Al final del ciclo de polimerización, para una conversión entre el 80 y el 85 %, el monómero residual es desgasificado, comprimido, condensado y reciclado al tanque sin necesidad de destilación. El polímero es descargado por transporte de aire para la sección de clasificación.

La planta se arranca mediante un programa secuencial; el control automático de operación de procesamiento crea una excelente reproductividad durante la manufactura del producto.

Los requerimientos por tonelada métrica de PVC son los siguientes:

VCM.....	1010 Kg.
Electricidad.....	150 Kwh
Vapor (6 Bar).....	400 Kg.
Agua de enfriamiento.....	60 m ³

Este proceso proporciona una alta capacidad de 400 ton/año por m³ de autoclave; no utiliza unidades de desmineralización de agua, sin solución coloidal protectora, no se necesita centrifugación ni secado, no necesita de tratamiento de agua y sus emisiones son mínimas.

Instalaciones Comerciales:

En la actualidad se tienen 17 licencias en instalaciones comerciales con una capacidad instalada de 1,200,000 ton métricas/año.

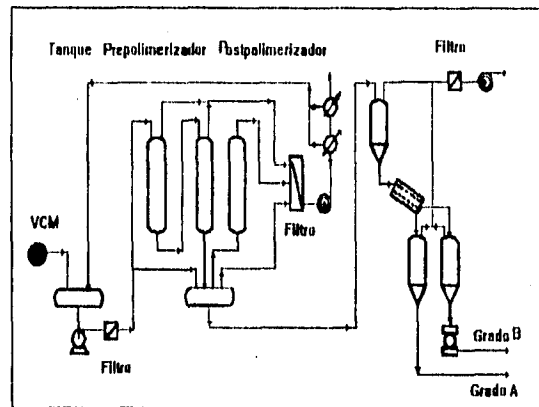


Figura 4.7: Proceso Rhône Poulenc.

4.3.3 PROCESO ATOCHEM.

Este proceso se realiza por lotes en dos pasos para la manufactura de la resina de PVC por masa a partir de VCM en presencia de un iniciador de radical libre.

Dependiendo de las condiciones de operación es posible variar las propiedades de la resina para valores de K entre 50 y 75, densidad de polvo de 0.5 a 0.68 g/cm^3 , porosidad de 8 a $40 \text{ cm}^3/\text{phr}$ y un diámetro de 50 a 200 micras.

El VCM se recibe en un tanque de donde es bombeado a través de un filtro para ser prepolimerizado en un autoclave vertical. La primera etapa de polimerización procede en medio líquido de VCM en presencia de iniciadores. El prepolimerizador está equipado con agitación turbulenta. La presión de operación y las condiciones de agitación fijan la distribución del tamaño de partícula. Entre el 8 y 12% del monómero es convertido dentro de la semilla de PVC (la semilla es la partícula que da origen a la formación del polímero de PVC).

El producto del reactor principal es transferido dentro de un post-polimerizador vertical. Este autoclave está capacitado con un sistema de doble agitación: un tornillo suspendido de la tapa y un raspador localizado en el fondo. Estos dos agitadores trabajan a velocidades diferentes. Este segundo paso es el que inicia el crecimiento de las moléculas de PVC. Al final del ciclo de polimerización, para una conversión entre el 80 y el 85% , el monómero residual es desgasificado, comprimido, condensado y reciclado al tanque sin necesidad de destilación. El polímero es descargado por transporte neumático para las secciones de clasificación y almacenamiento.

La planta se arranca mediante un programa secuencial o por computadora.

Un pre-polimerizador puede alimentar a 5 post-polimerizadores. Una unidad completa está compuesta de un pre-polimerizador de 35 m³ y 5 post-polimerizadores de 60 m³ que pueden producir 126,000 ton/año de PVC.

Los requerimientos por tonelada métrica de PVC son los siguientes:

VCM.....	1007 Kg.
Electricidad.....	160 Kwh
Vapor (6 Bar).....	350 Kg.
Agua de enfriamiento(<29°C).....	60 m ³

Este proceso proporciona una producción potencial de 400 ton/año por m³ de autoclave.

Instalaciones Comerciales:

En la actualidad se tienen 18 licencias en instalaciones comerciales con una capacidad instalada de 1,500,000 ton métricas/año.

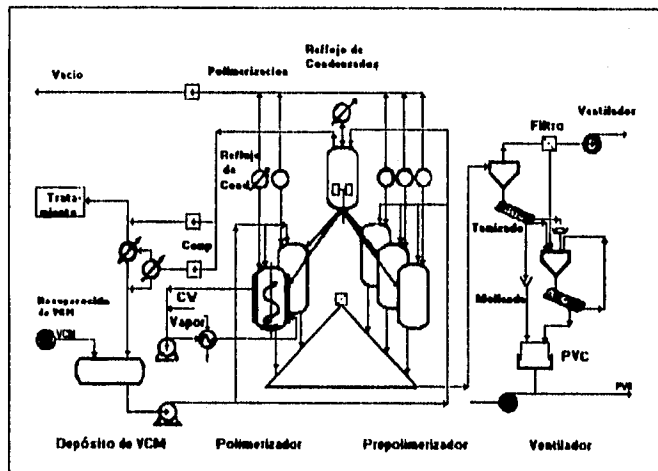


Figura 4.8: Proceso Atochem.

4.3.4 PROCESO GEON CO. (Anteriormente una división de la B. F. Goodrich).

Proceso para producir PVC a partir de VCM usando la polimerización por suspensión.

El PVC es producido por polimerización en un reactor por lotes de VCM disperso en agua. Esta es una reacción exotérmica de radicales libres llevada a cabo en un reactor agitado. El tamaño del reactor es de 70 m³. El proceso es controlado por un sofisticado control distribuido computarizado.

El reactor es cargado con agua, aditivos y VCM. La temperatura del reactor es controlada en un rango de 53- 70°C para proporcionar un polímero con un peso molecular particular. La reacción continúa para permitir una conversión apropiada (arriba del 85%). El calor de reacción es removido con agua de enfriamiento en la chaqueta del reactor y con enfriamiento de refrigerante en los baffles. Al final de la reacción, el PVC y el agua en forma de lodo, son descargados a un recipiente de baja inyección donde puede ser recuperado el monómero que no reaccionó. La recuperación del monómero se realiza continuamente sin requerir de gas acarreador. El monómero remanente es removido con vapor en columnas de agotamiento continuas. La patente del diseño de la columna ofrece un bajo consumo de vapor, degradación mínima del producto y elimina virtualmente los requerimientos periódicos de limpieza. Después del depuramiento, el lodo es centrifugado y secado. El monómero residual en la resina es menor a 1 ppm.

Los depósitos de la resina en el reactor son prevenidos utilizando una concentración de supresor patentado por Geon Co., el cual es aplicado antes de cada lote. Después se realiza un enjuague con agua a baja presión para remover el polímero disperso y el ciclo está listo para volver a arrancar. El reactor solamente necesita ser abierto para un lavado minucioso después de un ciento de lotes.

Los requerimientos para obtener una tonelada de PVC son los siguientes:

VCM.....	1.003 ton.
Electricidad.....	205 Kwh.
Vapor(6 Kg./cm ² g).....	0.9 ton
Agua desmineralizada.....	1.5m ³
Agua de proceso.....	1.7m ³

Instalaciones Comerciales:

Geon opera 4 plantas de suspensión de PVC. La capacidad total instalada es aproximadamente de 1,000,000 de ton/año. El proceso tiene 14 licencias con una capacidad concesionada total de 2,700,000 ton/año.

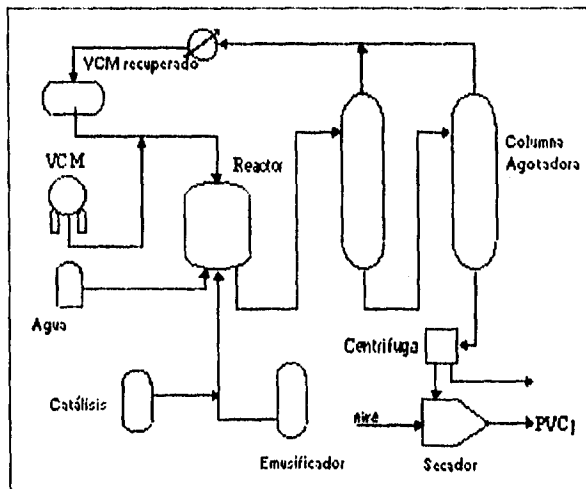


Figura 4.9: Proceso Geon Co.

4.3.5 PROCESO EUROPEAN VINYL CO. (Americas), Inc.

Proceso de emulsión para obtener PVC a partir de VCM usando emulsificantes especiales, iniciadores y aditivos.

El proceso tiene una gran versatilidad y una alta productividad; con el mismo equipo se pueden producir tres tipos diferentes de resinas usando diferentes técnicas, para dar distribuciones mono o multimodales principalmente por variación de condiciones de operación y procedimiento. El uso del reflujo de los condensables con una concentración efectiva de supresor y procesos bien establecidos originan una productividad por arriba de 350 ton/año por m^3 por volumen del reactor. La patente del supresor concentrado, hace posible cientos de lotes consecutivos con solamente un enjuague a baja presión entre cada lote.

Los iniciadores, los emulsificantes y otros aditivos se preparan en un tanque mezclador. Antes, el reactor es cargado con VCM y agua. La polimerización se lleva a cabo en un Batch bajo condiciones controladas de temperatura. Por una combinación de agitación y agentes emulsificantes, se forman y emulsifican partículas sólidas en el agua. El tamaño de la partícula del polímero producido es controlada por una combinación propia de condiciones de operación y emulsificantes.

En el paso siguiente de la polimerización, el látex es circulado corriente arriba dentro de un recipiente amortiguador, y este es alimentado para continuar con la depuración del VCM, donde el VCM es removido y mandado a recuperación. El VCM residual en la resina de PVC es menor a 1 ppm. Después del depuramiento, el látex es bombeado a almacenamiento, además de ser secado para pulverizarlo. El látex es secado con aire

caliente para remover el agua. La resina en polvo fino es separada del secado en un filtro. Los polvos pasan continuamente a una tolva, a través de una etapa de revisión y además dentro de la sección de trituración. Los flujos del producto son cargados a un tanque que está montado arriba de una máquina empacadora.

Para obtener una tonelada de PVC se requiere de lo siguiente:

VCM.....	1.03 ton
Electricidad.....	350 Kwh
Vapor(6 Kg/ cm ² g).....	500 kg.
Gas natural.....	90m ³
Agua templada (15°C).....	150 m ³
Agua deionizada.....	2m ³

Instalaciones Comerciales:

EVC tiene cinco plantas en el oeste de Europa. Su producción presente es de 120,000 ton/año.

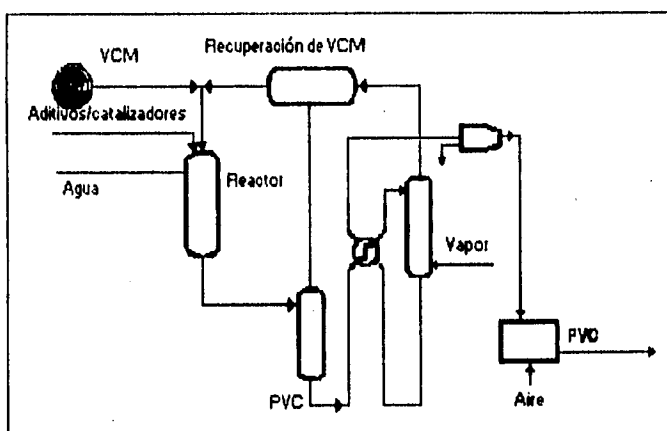


Figura 4.10: Proceso European Vinyl Co. (Emulsión).

4.3.6 PROCESO EUROPEAN VINYL CO. (Américas), Inc.

Proceso para producir PVC a partir de VCM usando la polimerización por suspensión.

El PVC es producido por polimerización en un reactor por lotes de VCM disperso en agua. Esta es una reacción exotérmica de radicales libres llevada a cabo en un reactor agitado. El rango del tamaño del reactor es de 20 a 105 m³. La elección depende de la capacidad y el número de grados requeridos. Los procesos de control pueden variar de operación manual hasta un sistema completo de supervisión computarizado.

El reactor es cargado con agua, aditivos y VCM. La temperatura del reactor es controlada en un rango de 53- 70°C para proporcionar un polímero con un peso molecular particular. La reacción continúa para permitir una conversión (arriba del 85%) para un grado apropiado. El calor de reacción es removido con agua de enfriamiento en la chaqueta del reactor y, en el caso de reactores grandes, por reflujo de condensados. Al final de la reacción, el PVC y el agua en forma de lodo, son descargados a un recipiente de baja inyección donde puede ser recuperado el monómero que no reaccionó. La recuperación del monómero se realiza con vapor como gas acarreador. El monómero remanente es removido con vapor en columnas de agotamiento continuas. La patente del diseño de la columna ofrece un bajo consumo de vapor, degradación mínima del producto y elimina virtualmente los requerimientos periódicos de limpieza. Después del depuramiento, el lodo es centrifugado y secado. El monómero residual en la resina es menor a 1 ppm.

Los depósitos de la resina en el reactor son prevenidos utilizando una concentración de supresor patentado, el cual es aplicado antes de cada lote. Después se realiza un enjuague con agua a baja presión para remover el polímero disperso y el ciclo está listo para volver a arrancar. El reactor solamente necesita ser abierto para un lavado minucioso después de 500 o más lotes.

Los requerimientos para obtener una tonelada de PVC son los siguientes:

VCM.....	1.004 ton
Electricidad.....	200 Kwh
Vapor(6 Kg /cm ² g).....	0.9 ton
Agua desmineralizada.....	2.2m ³
Agua de proceso.....	1.5m ³

Instalaciones Comerciales:

EVC opera 8 plantas de suspensión de PVC. La capacidad total instalada es aproximadamente de 1,000,000 de ton/año. El proceso ha sido licenciado 4 veces.

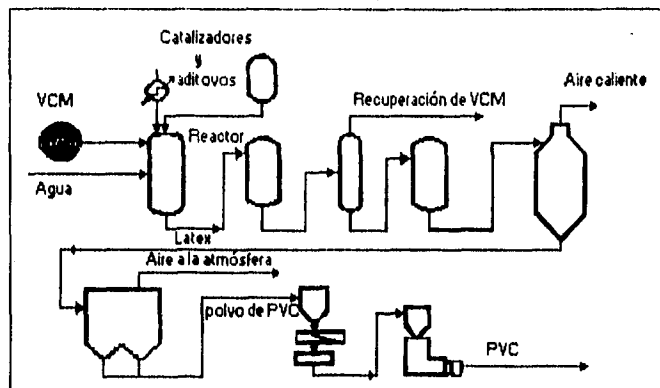


Figura 4.11: Proceso European Vinyls Co. (Suspensión).

4.3.7 PROCESO LONZA Ltd.

Proceso para la producción de PVC por suspensión y copolímeros VCM-VAM, sin incrustar polímero en las paredes del reactor, agitadores, etc. El VCM es convertido a PVC por polimerización bajo presión.

Se agregan en agua VCM, iniciadores, antiencrustantes y otros aditivos. La polimerización se realiza por completo en el reactor. Después de la finalización de la polimerización, el lodo es retirado a un tanque desgasificador para su depuración. Después de la separación de la fase acuosa, el PVC es secado. El proceso puede realizarse en reactores pequeños y grandes. El PVC obtenido es de una calidad superior y los procedimientos pueden ser provistos para todo tipo de usos.

No se requiere de un lavado entre cada lote, lo cual origina un incremento en la capacidad de producción. Como los reactores permanecen cerrados, los riesgos de salud por la exposición de VCM son virtualmente excluidos.

Los requerimientos por tonelada de PVC son los siguientes:

VCM.....	1.01 ton
Electricidad.....	300 Kwh
Agua deionizada.....	3m ³
Agua de enfriamiento(<20°C).....	50m ³
Vapor.....	1.5 ton

Instalaciones Comerciales:

Se cuenta con plantas de PVC en Sins(Suiza) y Waldshut (Alemania). Se han otorgado un gran número de licencias por su importancia en el método de lavado de paredes.

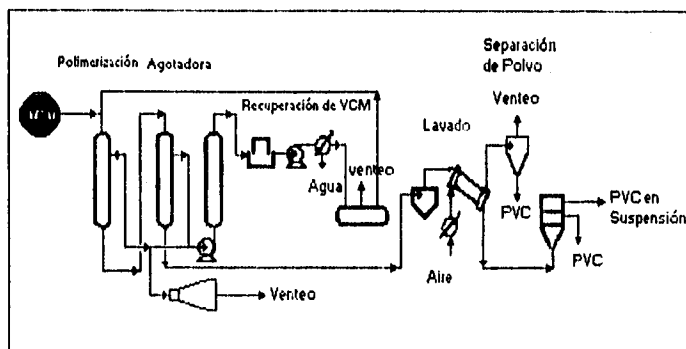


Figura 4.12: Proceso Lanza I.T.D.

4.3.8 PROCESO MITSUI TOATSU CHEMICALS INC.

Proceso de suspensión para producir un amplio rango de PVC con una alta calidad del producto usando un gran reactor combinado con una técnica excelente anti- incrustamiento y un método único de enfriamiento, no necesita de agua para refrigerar

El uso de un reactor grande con un sistema especial de enfriamiento, una técnica de anti-incrustación y una mezcla de iniciadores provee un incremento en la capacidad por reactor, la polimerización por lotes es realizada automáticamente por un sistema de control secuencial pulsador o de botón, obteniendo como resultado una simplificación de operación y uniformidad en los productos; la ventaja tecnológica para la depuración y la desgasificación de monómero, provee niveles en el área de trabajo y contenidos de VCM en el producto que cumplen con las regulaciones.

Se cargan automáticamente dentro del reactor agua deionizada, agentes de suspensión, iniciadores y VCM, el cual es calentado a temperatura de operación para presiones de 7 a 11 kg./cm². Después que la polimerización es finalizada el VCM que no reacciona es depurado, mientras que el lodo de PVC se alimenta a una centrifuga y a continuación a un secador de lecho fluidizado de un solo paso. El PVC producido es tamizado y transportado al área de empaque. El VCM es recuperado en unidades que operan a lo largo de la planta, recobrando el VCM que no reaccionó, el cual es recombinado con la alimentación.

Los requerimientos necesarios para producir una tonelada de PVC son los siguientes:

VCM.....	1.01 ton
Vapor.....	1.0 ton
Electricidad.....	200 Kwh
Agua de enfriamiento(32°C).....	110 m ³ (cantidad en circulación)

Instalaciones Comerciales:

Se cuentan con 10 plantas usando esta tecnología de polimerización por suspensión.

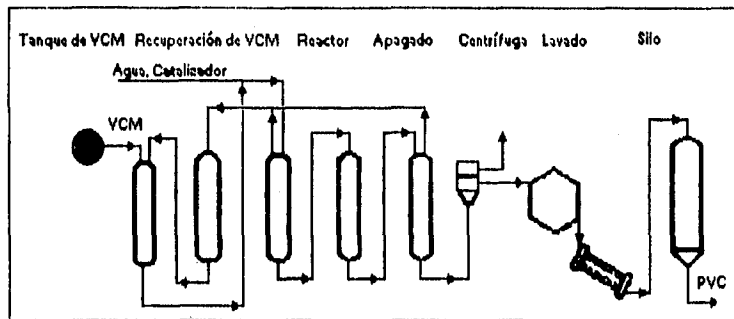


Figura 4.13: Proceso Mitsui Toatsu Chemicals Inc.

4.3.9 PROCESO PECHINEY- SAINT- GOBAIN

Proceso de polimerización de masa para la manufactura de resinas de PVC a partir de VCM, iniciadores y aditivos.

Es un proceso de polimerización por lotes de dos etapas llevado a cabo en dos reactores en serie. Durante la primera etapa la polimerización ocurre en un medio líquido de VCM; esta es una fase de formación de PVC de un rango entre 10 y 12%. Para esta fase inicial, se utiliza un autoclave vertical equipado con una agitación muy turbulenta. Las condiciones de presión de operación y agitación se seleccionan para la distribución de tamaño y la forma de partícula, la cual será usada después como una semilla en la segunda etapa.

La segunda etapa es una fase de crecimiento para las semillas; esta es desarrollada en un revestimiento inoxidable diseñado para una agitación eficiente en un medio polvoso. Al finalizar el ciclo de polimerización el monómero que no reacciona es recuperado por condensación y es reusado directamente para otra polimerización. La resina de PVC es descargada del autoclave a una unidad de clasificación, la cual tamiza el producto a una especificación deseada. De las cantidades demasiado grandes un 5-10% del total es reducido en tamaño con un molino o triturador de diseño apropiado para que no afecte las propiedades del producto.

El proceso de masa produce un flujo de resina libre de humedad anterior a la clasificación, los gastos de capital normal asociados a los procesos de suspensión de PVC por eliminación de agua y secado ya no son necesarios. La planta se arranca por un programa secuencial; el control neumático del procedimiento de operación origina una excelente reproducción en la manufactura de los productos.

Instalaciones Comerciales:

PSG cuenta con instalaciones en Saint Fons (Rhône-France).

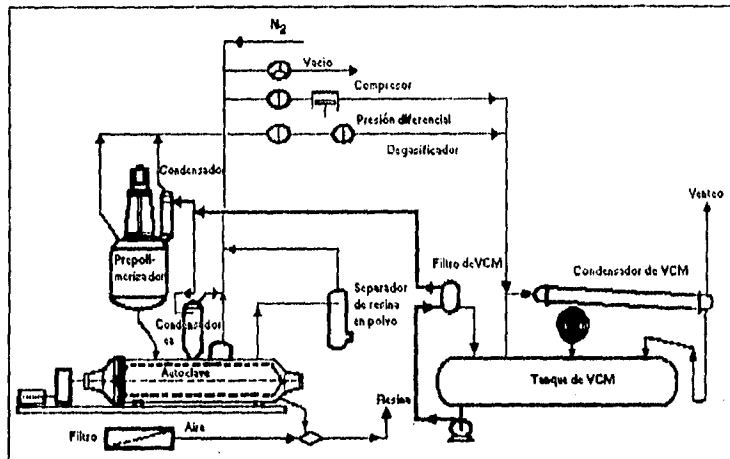


Figura 4.14: Proceso Pechiney Saint Gobain.

4.3.10 PROCESO HOECHST AG.

Proceso para la manufactura de PVC por suspensión mediante un proceso por lotes.

El proceso está marcado por un número de ventajas significativas: inversión y costos de producción bajos, avanzada tecnología en el reactor, tecnología en la limpieza de las paredes del reactor, bajo requerimiento de personal, proceso fiable y seguro ambientalmente y una alta calidad en los productos.

En el proceso de polimerización por suspensión, el VCM es disperso finamente en agua con ayuda de coloides protectores. La polimerización es iniciada por medio de iniciadores a una temperatura apropiada.

El calor de reacción liberado durante la polimerización (aproximadamente $1.5 \cdot 10^6$ J/Kg) es removido por agua de enfriamiento recirculada a través de la chaqueta enfriadora del reactor. Por la intensidad de la transferencia de calor, se pueden utilizar como opción las unidades de agua helada.

Después de la polimerización, el lodo de polímero es tratado en un sistema de degasificación intensivo para remover el monómero que no reaccionó. El VCM es comprimido, condensado y retornado al proceso.

El polímero sólido es separado de la fase acuosa en una centrifuga.

El polímero húmedo de la centrifuga es secado mediante un ciclón de diseño patentado. Este es una combinación de secado de un solo paso. Las ventajas del contacto del lecho fluidizado con ese sistema son: bajo consumo de energía, bajo costo de inversión, bajo coeficiente de mantenimiento y baja interrupción.

El polvo de PVC seco es transportado neumáticamente para la unidad de silos (almacenamiento de grano).

Se ofrecen dos tipos de productos de gran calidad: suspensión de PVC modificado por la combinación con polietileno clorado seco (PE-C). El PE-C también puede ser manufacturado por procesos de Hoechst AG.; PVC modificado con acrilato manufacturado por la unión del VCM con un acrílico, usando tecnología de PVC por suspensión.

Los requerimientos necesarios para producir una tonelada de PVC, incluyendo la tecnología mejorada para remover el VCM, son los siguientes:

VCM.....	1.001 Kg.
Agua deionizada.....	2.1 m ³
Vapor.....	1.100 Kg.
Agua de enfriamiento (ΔT=8°C)....	120 m ³
Electricidad.....	220 Kwh
Nitrógeno.....	10 Nm ²
Aire comprimido.....	50 Nm ²

Instalaciones Comerciales:

Hoechst AG cuenta con plantas de PVC por suspensión con una capacidad total de 260,000 ton/año y una variación del proceso en plantas de PVC por emulsión con una capacidad total de 170,000 ton/año.

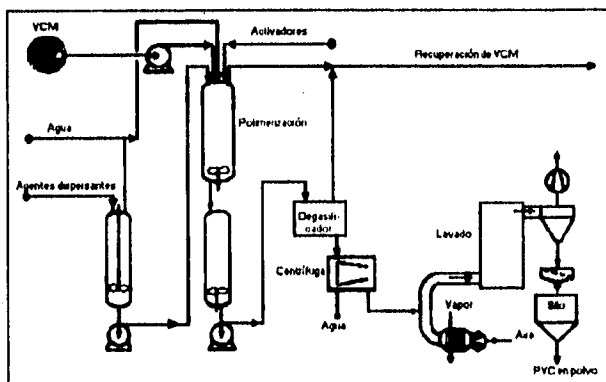


Figura 4.15: Proceso Hoechst AG.

4.4 Comparación de los diferentes tipos de procesos de PVC.

4.4.1 Procesos por suspensión.

- **Ato Chimie.**
La calidad de la resina cumple los requerimientos para empaque de alimentos.
La intervención del factor humano en el lavado de recipientes es reducida con la combinación de distintos iniciadores.
Cuenta con un avance tecnológico en la depuración y desgasificación.
- **The Geon Co.**
El proceso es controlado por un sofisticado control distribuido computarizado.
No requiere de gas acarreador para recuperar el monómero sin reaccionar.
- **European Vinyls Co.**
Dependiendo de la capacidad y el número de grados requeridos es posible seleccionar diferentes tamaños del reactor.
Los procesos de control pueden variar desde una operación manual hasta un sistema completo de supervisión computarizado.
Se controla la temperatura de reacción para obtener un polímero con un peso molecular particular.
Se utiliza vapor como gas acarreador para recuperar el monómero que no reaccionó.
- **Lonza LTD.**
El proceso puede realizarse en reactores pequeños y grandes.
- **Mitsui Toatsu Chemicals Inc.**
El proceso no necesita de agua para refrigerar ya que cuenta con un método único de enfriamiento.
Utiliza un sistema de control secuencial pulsador o de botón en la polimerización.
El VCM se recupera en unidades que operan a lo largo de la planta.
- **Hoechst AG.**
Opcionalmente puede utilizar unidades de agua helada debido a la gran transferencia de calor.
Ofrece dos tipos de PVC modificado, uno por la combinación con polietileno clorado seco (PE-C) y otro con acrilato.

4.4.2 Procesos por masa.

• Rhône Poulenc.

Se pueden producir todos los homopolímeros disponibles por los procesos convencionales, conservando una relación entre la densidad de polvo y la porosidad.

Cuenta con un autoclave vertical.

Se utiliza un pospolimerizador estacionario horizontal en la segunda parte del proceso, equipado con un mecanismo de mezclado de baja velocidad.

• Atochem.

Cuenta con un autoclave vertical.

Se utiliza un pospolimerizador vertical en la segunda parte del proceso, equipado con un sistema de doble agitación.

La planta puede arrancarse mediante un programa secuencial o por computadora.

• Pechiney-Saint-Gobain.

La fase inicial utiliza un autoclave vertical equipado con una agitación turbulenta.

Las condiciones de presión de operación y agitación se seleccionan para la distribución del tamaño de partícula y la forma de la perla.

La planta es arrancada por un programa secuencial.

4.4.3 Proceso por emulsión.

• European Vinyls Co.

Se pueden producir tres tipos diferentes de resinas por variación de condiciones de operación.

5.- Formulación y equipo para formular PVC. ^(ref. 61-67)

Para obtener una clasificación adecuada, es necesario establecer las características o propiedades del producto o del compuesto deseado y posteriormente delinear la fórmula que servirá de origen para someterla a posteriores ajustes hasta alcanzar los resultados deseados

Para formular una resina de PVC se requiere agregar aditivos y se denominan: Compuestos de PVC cuando la resina base es de suspensión o masa, Plásticos cuando la resina base es de emulsión y Organosoles cuando la resina base es de emulsión o solución y lleva un contenido de solventes.

5.1 Formulación del compuesto de PVC.

En la fabricación de compuestos de PVC intervienen:^{(61),(62),(63)}

- | | |
|---|-------------------------------|
| • Resinas de PVC | • Plastificantes |
| • Espumantes o esponjantes | • Estabilizadores |
| • Antioxidantes | • Lubricantes |
| • Antiestáticos | • Cargas |
| • Fungicidas | • Pigmentos |
| • Estabilizadores a la luz ultravioleta | • Modificadores de flujo |
| • Retardadores de flama | • Modificadores de impacto |
| • Agentes deslizantes | • Modificadores de viscosidad |
| • Agentes de acoplamiento | • Agentes de entrecruzamiento |
| • Agentes antibloqueo | • Desactivadores de metales |
| • Supresores de humo | • Blanqueadores ópticos |
| • Aromatizantes | |

Combinando adecuadamente estos ingredientes se obtienen productos con propiedades específicas. Las propiedades más importantes son las siguientes:^{(61),(62),(63)}

- | | |
|-----------------------------------|--|
| • Gravedad específica | • Resistencia a la humedad |
| • Dureza | • Resistencia a aceites, grasas y gasolina |
| • Esfuerzo a la tensión | • Resistencia a la abrasión |
| • Porcentaje de elongación | • Resistencia a agentes químicos |
| • Módulo al 100% | • Resistencia a la flama |
| • Flexibilidad a baja temperatura | • Apariencia |
| • Estabilidad al calor | • Procesabilidad |
| • Estabilidad al calor | • Resistencia al rasgado |
| • Estabilidad a la luz | • Resistencia a la compresión |
| • Envejecimiento con el calor | • Propiedades eléctricas |
| • Resistencia a la migración | • Resistencia al impacto |
| • Toxicidad | • Distorsión al calor |

Sin una metodología a seguir la formulación del PVC se hace tediosa por lo cual es necesario establecer un lineamiento para establecer una formulación del PVC adecuada a

nuestras necesidades, partiendo de ciertos supuestos en los que se establecen las propiedades o características requeridas.

A partir de tal información, se procede a desarrollar la formulación en base a los siguientes criterios:

Dependiendo del tipo de resina a utilizar para el compuesto, se inicia el desarrollo de la formulación para cada uso.

La integración de los aditivos adecuados a las resinas, ayudan a éstas, a mejorar su procesamiento, su presentación y a aumentar su resistencia a medios externos.

Los aditivos se incorporan a la resina antes y durante su transformación y son de dos tipos: De Proceso y Funcionales.⁽⁶¹⁾

ADITIVOS DE PROCESO.- Facilitan el procesamiento de los plásticos evitando la adhesión de éste a las partes metálicas de las máquinas, con su aplicación se obtiene: una mayor velocidad de producción y reducción de los desperdicios de materias primas, como ejemplo de éstos tenemos a los: Estabilizadores Térmicos, Lubricantes, Antioxidantes, Modificadores de Flujo, Modificadores de Viscosidad y Agentes Deslizantes.

ADITIVOS FUNCIONALES.- Sirven para modificar o aumentar las propiedades ya existentes en los plásticos y para proteger a los mismos de factores externos como la luz solar, fuego, microorganismos, etc. Dentro de los aditivos funcionales están: Los Plastificantes, Absorbentes de luz U.V., Modificadores de Impacto, Fungicidas, Retardantes a la Flama, Supresores de humo, Cargas, Pigmentos, Desactivadores de Metales, Blanqueadores Ópticos, Aromatizantes, y los Agentes de Acoplamiento, Entrecruzamiento, Nucleantes, Antiestáticos, Antibloqueo y finalmente los Espumantes.

Los aditivos deben de cubrir como mínimo los siguientes requisitos:

Tener facilidad de dispersión en el plástico. Estar debidamente aprobados, por la SSA (México), FDA (USA) o por la BGA (Alemania) cuando vayan a ser empleados en la manufactura de productos finales y en contacto con alimentos, que puedan desarrollar efectos secundarios, alterando al plástico en su color, olor, etc. y, que esto provoque problemas de salud al usuario de dicho producto. Y por último que sean económicos.

Se dispone de los cuatro tipos de resina clasificados desde el punto de vista del proceso: Suspensión, emulsión, masa y solución.

5.1.1 Resinas.

En el mercado existe una gran variedad de ellas.

Para identificarlas se recurre a su valor K, que es una forma práctica de presentar su viscosidad inherente. Comercialmente los valores K van de 43 a 84 unidades.

Al aumentar la viscosidad aumenta su valor K.

Sus propiedades físicas cambian conforme a su peso molecular y viscosidad inherente.

Para formular un compuesto de PVC, se requiere escoger la resina conforme a los requerimientos en propiedades físicas finales como flexibilidad, procesabilidad y aplicación para un producto determinado

Las resinas de suspensión y masa se emplean en compuestos, las resinas de emulsión son destinadas a la preparación de plastisoles y las resinas de solución se utilizan para recubrimientos especiales

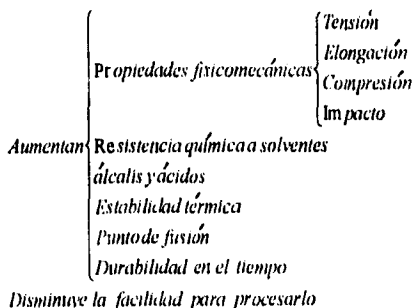
Las resinas de PVC se clasifican en términos generales en resinas de peso molecular alto (PMA), medio (PMM) y bajo (PMB). Los tres grupos se pueden utilizar para fabricar productos por los procesos de extrusión, inyección, etc., pero dependiendo del producto o de su presentación, se puede elegir la más adecuada para cada caso particular. Las resinas PMA se destinan generalmente a productos flexibles como: Perfiles, mangueras, zapatos, recubrimientos de conductores eléctricos, etc. Las resinas de PMM se utilizan en la manufactura de tubería y perfiles rígidos y las resinas de PMB se usan en productos como botellas, película, perfiles rígidos, conexiones, etc.⁽⁶²⁾

Relación del peso molecular con otros parámetros		
Peso molecular	Propiedades mecánicas	Procesabilidad mecánica
Bajo	Buenas	Muy buena
Medio	Muy buenas	Buena
Alto	Excelentes	Difícil

Para altos pesos moleculares promedios se tienen propiedades mecánicas excelentes, pero se requieren altas temperaturas en el proceso lo cual dificulta la operación del mismo, ya que el peso molecular promedio está relacionado con el punto de fusión del polímero. Para obtener las propiedades mecánicas óptimas, debe de alcanzarse el punto de fusión cristalino, esto es, la resina tendrá una etapa o estado de gelación y no de fusión.

Habiendo escogido las resinas adecuadas para cada caso, solo resta fijar la cantidad a usar. En formulaciones de compuestos de PVC, es usual referir la cantidad de aditivos en función de 100 partes de resinas (ppcr) por facilidad de manejo de cantidades, ya que no se tienen que fijar unidades ni porcentajes y el manejo de cantidades se vuelve relativamente sencillo; por otra parte, la información técnica siempre se encuentra referida a esas 100 partes.

Al incrementarse el peso molecular promedio:



5.1.2 Estabilizadores y coestabilizadores.

El PVC es un termoplástico muy sensible al calor, estas sustancias tienen la finalidad de neutralizar y reaccionar con el HCl que se genera por degradación de la resina, previniendo olor desagradable y la decoloración del compuesto durante el proceso de transformación, la cual se identifica y se observa como un cambio de color, desde amarillo hasta negro, pasando por tonalidades canela, café y café rojizo.

CARACTERÍSTICAS DEL ESTABILIZADOR IDEAL
1.- Debe ser receptor de HCl
2.- Los productos que se formen con él deben ser: Insolubles, no presentar problemas de coloración, inodoros, resistentes al agua
3.- No presentar problemas de compatibilidad
4.- Absorvedor de luz ultravioleta
5.- Antioxidantes para inhibir la formación de grupos carbonilo
6.- Preferentemente no tóxico
7.- Poder usarse en pequeñas cantidades
8.- No ser demasiado caro

Los estabilizadores se dividen en inorgánicos, organometálicos y orgánicos.

La degradación térmica se inicia a una temperatura de 90 a 95 °C que es cuando empieza a generarse el HCl (conc. menor de 0.1%), el cual es neutralizado por el estabilizador a medida que es liberado por el polímero.

Dentro de este grupo se utilizan por su efectividad ciertas sales organometálicas y sales orgánicas, además de algunas sustancias que al combinarse con esas sales mejoran la estabilidad al calor. Entre dichas sustancias están algunos aceites epoxidados y ciertos fosfitos orgánicos.

Los grupos de estabilizadores más utilizados son los siguientes:

ESTABILIZADORES AL CALOR	PROPIEDADES	CANTIDAD RECOMENDADA (p.p.t)
Sales complejas de bario/cadmio, bario/cadmio/zinc	Buena transferencia, buena estabilidad al calor, no tiene aprobación para uso grado alimenticio.	2.0 a 3.0
Sales organometálicas de estaño.	Excelente transparencia y estabilidad al calor, disponibilidad de ciertos tipos con aprobación para uso grado alimenticio.	0.5 a 2.0
Sales inorgánicas de plomo.	Muy buenos estabilizadores al calor, dan opacidad al compuesto, sujetos a legislaciones para usarse en tuberías conductoras de agua potable.	1.5 a 5.0
Sales de calcio y zinc.	Deficiente estabilidad al calor y transparencia. Tienen aprobación para uso grado alimenticio.	2.0 a 4.0

Coestabilizadores:

Entre los coestabilizadores se encuentran los fosfitos, los aceites epoxidados y los polioles.

Los fosfitos orgánicos tienen un efecto estabilizador sobre el PVC porque son capaces de substituir cloros activos, también inactivan peróxidos y neutralizan HCl. Otra importante función de los fosfitos, es inactivar iones metálicos formando complejos de coordinación con

CdCl_2 y ZnCl_2 . Por ello los estabilizadores de Ba/Cd y los de Ca/Zn generalmente se formulan con fosfitos.

Los aceites epoxidados son aceites de soya que han sido tratados para que tengan grupos epoxidados, en donde originalmente había enlaces dobles. Estos grupos inactivan a CdCl_2 o ZnCl_2 por la formación de complejos de coordinación. De igual manera pueden neutralizar HCl y son capaces de substituir cloros activos.

Los polioles tales como el sorbitol o el pentaeritritol, también inactivan cloruros de Cd y de Zn.

5.1.3 Lubricantes.

Otro aditivo básico lo constituyen los lubricantes, son aditivos que en muchas ocasiones no reciben la atención que merecen debido a que su uso representa una pequeña cantidad en comparación con otros. Si embargo, la elección correcta de resina y del tipo y nivel del lubricante son determinantes para la productividad de un compuesto así como para la calidad del producto terminado, ya que la procesabilidad significa un mejoramiento de las características del flujo del compuesto, reducción de la tendencia a adherirse a las paredes metálicas de la máquina y a mejorar el acabado superficial del producto.

Los lubricantes se clasifican en internos y externos, de acuerdo a propiedades de solubilidad y dispersión en la resina. Los lubricantes internos propician el deslizamiento de una molécula sobre otra, mientras que el lubricante externo ayuda a que se produzca un deslizamiento del compuesto sobre la superficie metálica del cilindro y el cabezal de una extrusora.

El nivel de lubricación debe determinarse cuidadosamente ya que un exceso puede provocar fragilidad en el producto, disminución de las propiedades mecánicas y exudación. Por el contrario un bajo nivel de lubricación, puede producir un incremento en la viscosidad del material fundido y consecuentemente, un problema de degradación o bien, facilitar que el compuesto se adhiera a superficies metálicas con lo cual también se degradaría. Entre los lubricantes internos contamos con los siguientes:

- Estearatos (de calcio, plomo, zinc, etc.).
- Ésteres de glicerina.
- Ésteres de ácidos grasos.
- Amidas de ácidos grasos.
- Ácidos grasos.

Como lubricantes externos se pueden mencionar los siguientes:

- Ceras de petróleo.
- Ceras parafínicas.
- Ceras polietilénicas.
- Mezclas especiales de ceras.

Existen mezclas o combinaciones de ceras cuya particularidad es actuar simultáneamente como lubricantes interno- externo, con las cuales se puede lograr sistemas balanceados de lubricación.

Los aditivos señalados son sustancias indispensables para complementar una formulación ya que modifican o mejoran determinadas propiedades es decir, con su presencia se contribuye a cumplir con requerimientos especiales

5.1.4 Plastificantes.

Estos se utilizan en compuestos flexibles y son generalmente líquidos; en algunos casos son sólidos y se combinan con la resina de PVC para cambiar o alterar las propiedades físicas, así como las características del procesamiento, dependiendo de la cantidad y tipo de plastificante adicionado. Este último puede afectar las propiedades finales del producto como flexibilidad, intemperismo, flamabilidad y compatibilidad de aditivos.

Los plastificantes se dividen en primarios, secundarios y extenders de acuerdo a su compatibilidad con la resina.

Primarios (Ftalatos)	
Longitud	Ejemplo
Longitud corta	Dimetil ftalato (DMP), Dibutil ftalato (DBP)
Longitud media	Di-2-etil hexil-ftalato (DOP) o Di octil ftalato
Longitud larga	Di-isodecil-ftalato (DIDP)
Primarios (Fosfatos)	
Fosfatos	Tricresil fosfato (TCP), Trixil fosfato (TXP)

Estos poseen la facultad de solvatar al PVC, siendo totalmente compatibles con él, aún en el envejecimiento. Pueden usarse como únicos en una formulación.

Secundarios	
Adipatos	Di-2 etil hexil
Sebacatos	Di-iso-octil Sebacato (DIOS)
Azelatos	Di-octil, Azelato (DOZ)
Trimetilatos	Tri-octil trimetilato (TOTM)
Poliésteres	Polipropilen adipato (PPA)

Estos presentan poca solubilidad y compatibilidad con el PVC por lo que no pueden ser usados como plastificantes únicos en una formulación.

Extenders
Parafinas cloradas
Aceites epoxidados

Los plastificantes se utilizan para formular compuestos de PVC, en concentraciones de 5 a 60%.

Las cantidades a usar pueden ser de 15 a 25 pper para semirrígidos y de 25 a 100 pper para flexible. La siguiente tabla muestra las características más sobresalientes en cuanto a tipo y aplicaciones de los plastificantes

Plastificantes	Propiedades del compuesto
DOP	Buena plastificación, uso general
Trimelitados, ftalatos como DIDP, DTDP	Propiedades eléctricas
Aceites epoxidados	Estabilidad a la luz y al calor
Fosfatos (TCP), parafinas cloradas	Retardancia a la flama
Adipatos, sebacatos, azelatos	Flexibilidad a baja temperatura
Poliméricos, trimelitados, DTDP, DIDP	Baja volatilidad
Poliméricos, trimelitados	Baja migración
Poliméricos, trimelitados	No empañantes

5.1.5 Cargas.

Se adicionan principalmente para disminuir el costo de una formulación, aunque también se recomiendan para conferir otras características como opacidad, propiedades eléctricas, resistencia a la pegajosidad (blocking), resistencia a la luz ultravioleta, aumentar dureza, control de brillo, etc.

Por otra parte, pueden afectar propiedades como la resistencia a la tensión, resistencia química, densidad, resistencia a la abrasión, etc.

Existen varios tipos de cargas, entre las cuales destaca el carbonato de calcio, en partículas de diámetro del orden de micras, por ser una carga ampliamente utilizada en la industria del PVC. También se dispone de otras cargas como arcillas calcinadas, asbesto, mica, talco, etc.

Las cantidades a usar varían desde 1-100 o más partes, dependiendo del tipo de compuesto de que se trate.

CARGAS			
ORGÁNICAS		INORGÁNICAS	
FIBROSAS	NO FIBROSAS	FIBROSAS	NO FIBROSAS
Borra de algodón	Negro de humo	Fibra de vidrio	Carbonato de calcio
Cáscara de nuez	Grafito		Talco, Sílica
	Polvo de corcho		Alúmina, Arcillas

Las cargas orgánicas fibrosas son de bajo costo, reducen contracción de la pieza y aumentan rigidez. Las no fibrosas disminuyen la resistencia al impacto y disminuye la resistencia al medio ambiente.

Las cargas inorgánicas fibrosas aumentan la resistencia a la tensión y a la compresión. Las no fibrosas aumentan rigidez, reducen la expansión térmica, aumentan resistencia química, reducen contracción de moldeo, reducen costos, pero pueden provocar abrasión a la maquinaria.

5.1.6 Pigmentos.

Sirven para impartir color a los plásticos dándoles una apariencia agradable. Se caracterizan por ser sustancias sólidas muy finas e insolubles en el polímero, y con un vehículo adecuado, desarrollan color. A diferencia de los pigmentos los colorantes son solubles en el polímero.

Su uso puede estar destinado a mejorar el aspecto visual del producto, a conferir determinadas características o simplemente usarse como un medio de identificación.

Existen en el mercado distintas preparaciones de pigmentos, a saber:

- a) **Concentrados de pigmentos líquidos.** - Donde el pigmento se encuentra en forma totalmente dispersa, con el fin de asegurar la distribución homogénea en el plástico. Ejemplo típico, son las pastas plastificadas para la coloración del PVC.
- b) **Concentrados de pigmentos sólidos.** - Donde el pigmento se encuentra totalmente disperso en un portador sólido, resina, con una compatibilidad adecuada y distribuido homogéneamente.
- c) **Mezclas de pigmentos especiales.** - Son combinaciones preparadas para ser dispersadas en pigmentos inorgánicos y/o cargas con pigmentos orgánicos de baja dispersabilidad. Por otro lado, los colorantes únicamente absorben la luz, pero no la reflejan, por lo tanto se obtienen artículos transparentes.

El efecto óptico de los pigmentos se basa en la absorción de la luz, siendo que el índice de refracción de los pigmentos difiere apreciablemente de un plástico a otro.

Los pigmentos se pueden agregar en forma de polvo, como dispersiones líquidas, o como concentrados granulados; ya que el PVC presenta la particularidad de que se puede pigmentar con relativa facilidad en una amplia gama de colores. Los pigmentos que se usan para compuestos de PVC pueden ser de dos clases:

Inorgánicos, como son el bióxido de titanio, óxido de cromo, azul ultramarino, molibdato naranja, amarillo de cromo, naranja de cromo, verde de cromo, rojo de cadmio, etc.

Estos aditivos presentan las propiedades siguientes: Resistencia al calor, estabilidad a la intemperie, facilidad de dispersión, alta opacidad y bajo precio.

Los pigmentos orgánicos presentan las siguientes propiedades: excelente brillo y buena transparencia, baja estabilidad al calor, alto precio, tendencia a migrar y facilidad de dispersión; como ejemplos tenemos las aminas de toluidina, naranja de bencidina, verde de ftalocianina, rojo de toluidina, azul de ftalocianina y negro de humo.

La concentración de pigmentos no tiene un rango de uso, ya que se aplica en los materiales de acuerdo al tono deseado, aplicándolo en polvo o líquido.

Las concentraciones para PVC son de 0.1 ppcr para entonar y de hasta 20 ppcr para intemperie.

El colorante para botella de PVC debe tener 0.002 % de pigmento.

Para escoger un pigmento, no solamente es importante la tonalidad del color sino que se debe analizar o conocer características como poder tintorio, opacidad, temperatura de proceso, resistencia al calor, transparencia, condiciones de uso, costo, etc.

5.1.7 Modificadores de flujo.

Estos se conocen también como ayudas de proceso, cuya función es mejorar la procesabilidad de un compuesto rígido, ayudar a disminuir la viscosidad de fundido, lograr una fusión más completa y más rápida y reducir defectos superficiales. Son resinas complejas elaboradas a partir de sistemas acrílicos y de estireno - butadieno. Las cantidades que se agregan varían de 0.5-3.0 pper dependiendo del tipo de compuesto y del tipo de maquinaria utilizada. Es importante alcanzar un nivel adecuado ya que su costo es alto.¹⁶³⁾

PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS
1.- Mayor velocidad al proceso
2.- Imparten facilidad de proceso, incluso a polímeros de alto peso molecular
3.- Reducen la temperatura de fusión
4.- Imparten buena apariencia al producto terminado
5.- Reducen la temperatura de transición vítrea
6.- Ayudan al moldeo posterior de los productos
7.- Afectan la resistencia química
8.- Afectan la temperatura de deformación

Como ejemplos de este tipo de aditivos se tienen:

- Acrilonitrilo - estireno (SAN)
- Polimetil metacrilato (PMMA) de diferentes pesos moleculares; para PVC se usa el PMMA con 0.8-2.0 pper

5.1.8 Modificadores de impacto.

Son aditivos caracterizados precisamente por mejorar o aumentar la resistencia al impacto de un producto rígido de PVC, sin impartir blandura o flexibilidad.

Los materiales plásticos poseen una propiedad conocida como temperatura de transición vítrea. Por debajo de la cual dichos materiales pueden experimentar fractura o fragilización. Para resolver este problema se han desarrollado compuestos tipo ABS (Acrilonitrilo - Butadieno - Estireno), acrílicos y EVA (Etileno - Vinil - Acetato), orientados a usos generales y específicos, según el caso en particular. Sus propiedades como aditivos para mejorar la resistencia al impacto, consiste en absorber el choque sin provocar fractura ya que experimentan una deformación a la vez que disipan la energía de impacto

Como información, la adición de plastificantes mejora la resistencia al impacto (cuando se usan más de 15 o 20 pper), ya que reblandecen al compuesto aunque provocan que pierda rigidez. Esto es, abaten la temperatura de transición vítrea (T_g) pero el compuesto adquiere blandura y flexibilidad.

A continuación se muestra un resumen de los diferentes tipos de los modificadores de impacto con sus características más destacadas:

MODIFICADORES AL IMPACTO	CARACTERÍSTICAS
ABS	Se recomienda para productos opacos, no expuestos a la intemperie
MBS	Proporcionan muy buena transparencia; no recomendado para uso a la intemperie
Acrílicos	Disponibilidad de modificadores para productos transparentes y opacos, teniendo estos últimos, resistencia al efecto del intemperismo.
EVA	Recomendado para productos opacos con buena resistencia a la intemperie
CPE	Recomendado para productos opacos con buena resistencia a la intemperie

La cantidad que se debe agregar dependiendo del valor de resistencia al impacto solicitado, es de 1-15 partes. Además se debe considerar también el peso molecular de la resina ya que, a mayor peso molecular se logra mayor resistencia al impacto.

5.1.9 Estabilizadores a la luz.

Se utilizan para proteger al producto de la degradación por efecto de una exposición a la intemperie, absorbiendo los rayos ultravioletas y evitando así el cambio de color.

Los absorbedores más usuales son:

- Benzofenonas
- Benzotriazoles
- Salicilatos
- Aminas poliméricas
- Malonatos
- Benzoatos
- Oxaniluros
- Compuestos de níquel

El tipo y porcentaje de absorbedores U.V. que se emplean para PVC son:

- Ésteres: 4-terbutil fenil salicilato (0.05-1-5 %)
- Aminas: derivados del tetrametil piridina (0.05-1-5 %)
- Benzotriazoles: 2 (2 hidroxil, 5 metil fenil) (0.05-1-5 %)

Un absorbedor de luz U.V. mezclado con bióxido de titanio forma una película doble llamada barrera, mejorando la estabilidad a la luz solar.

5.1.10 Retardantes a la flama.

Son aditivos que ayudan al plástico a inhibir su flamabilidad cuando arde y, en el PVC incrementan su propiedad de autoextinguible, eliminando al oxígeno de la reacción de combustión

Los retardantes a la flama son:

- Parafinas cloradas.
Hexacloro pentadieno, polietileno clorado.
- Compuestos inorgánicos.
Alúmina trihidratada $[Al(OH)_3 \cdot 3H_2O]$.
- Fosfatos orgánicos.
Tributil fosfato (TBP), tricreil fosfato (TCP), trixilfosfato (TXP)
- Bromados
Bromuro de antimonio

El hexacloro pentadieno es el retardante a la flama, usado para PVC flexible en niveles del 7 al 20% y como segunda opción el polietileno clorado.

La alúmina trihidratada tiene efectos de retardar a la flama cuando es calentada arriba de los 200 °C, momento en el cual libera el agua en forma de vapor provocando la extinción del fuego.

Se requiere de una alta concentración de 20 a 30% de este aditivo para conseguir el efecto de retardancia cuando se aplica al PVC flexible.

Los fosfatos orgánicos presentan una aceptable retardancia a la flama, sus desventajas son impartir plastificación al producto y ciertos problemas de migración. Se usan en niveles para PVC flexible, que van del 5 al 20%.

Los productos flexibles con más de 30 ppcr de plastificante requieren retardantes a la flama adicionales como el óxido de antimonio, hidrocarburos clorados o bromados.

5.1.11 Antioxidantes.

Son los encargados de inhibir o retardar el mecanismo de oxidación- degradación, del PVC, provocado por altas temperaturas de procesamiento, velocidades de producción, radiación U.V. y temperaturas del medio ambiente.

Con el uso de estos aditivos, en la formulación del PVC, se evita el fenómeno de envejecimiento que se traduce en una decoloración del material (se pone amarillo) y, en una pérdida de propiedades mecánicas como alta rigidez, alta elongación, mayor resistencia a la tensión, y baja resistencia al impacto.

Primarios	Compuestos fenólicos	impiden la descomposición del plástico en su estructura y, con aprobación FDA.
	Bisfenoles	
	Aminas de fenil y difenil	neutralizan a sustancias que actúan como catalizadores limitado a aprobación FDA.
Secundarios	Tioéteres	Neutralizan a sustancias que actúan como catalizadores
	Fosfatos y fosfitos orgánicos	
	Carbonato de zinc	Aprobación FDA

El PVC puede utilizar como antioxidante a los siguientes, con una concentración de

Primario: Fenoles, bisfenoles	0.1-0.2 pper
Secundario: Fosfitos	

5.1.12 Agentes antiestáticos.

El PVC tiende a mantener las cargas estáticas acumuladas en su superficie, ya que no es conductor eléctrico, provocando atracción de polvo, adhesión con otros materiales y generación de chispas eléctricas capaces de generar un incendio.

Los agentes antiestáticos disipan las cargas electrostáticas del polímero, evitando los problemas antes descritos. Se clasifican en:

Internos:

Salas cuaternarias de amonio, sales de fósforo y azufre, alquisulfonatos de sodio, ésteres de: polietilén glicol y aminas etoxiladas.

Se adicionan al plástico durante su procesamiento, después de un tiempo migran a la superficie ejerciendo su función.

La concentración requerida por la formulación de PVC es de 0.5 a 1.5 pper generalmente de alquisulfonato de sodio.

Externos:

Polióles, poliglicoles y soluciones alcohólicas jabonosas.

Los externos se aplican sumergiendo los productos moldeados en la solución, para generar una película que hará las veces de antiestático. Esta cubierta es temporal, ya que con el paso del tiempo, cae y hay que aplicarla nuevamente.

5.1.13 Espumantes.

Se utilizan para obtener productos celulares o espumados por medios químicos, para hacerlos más ligeros.

Estos compuestos químicos se utilizan para producir espacios en el material reduciendo peso y costo, aumentando la resistencia mecánica, el aislamiento acústico y térmico.

En general se logran plásticos con otra apariencia y mejora las propiedades de densidad, conductividad térmica, permeabilidad al vapor de agua, inflamabilidad, elasticidad y esfuerzo a la compresión.

Dentro de este grupo existen dos tipos de espumantes: físicos y químicos.

La espumación física se presenta cuando se manejan materiales de alta volatilidad, por lo que al mezclarse con el PVC y aumentar la temperatura durante el procesamiento se libera el gas y genera celdas en el material.

Entre los espumantes físicos tenemos:

- Nitrógeno
- Compuestos fluorados (freones)

Los espumantes químicos son los de mayor uso. Durante el procesamiento se descomponen con la temperatura generando un gas que da lugar a celdas en el material, y dependiendo de la cantidad de agente espumante será la firmeza de la celda. Los espumantes químicos pueden ser:

- Azodicarbonamida
- OBSN (4,4 oxi bis bencen sulfonilo hidracina)
- TSSC (P-toluen sulfonilo semicarbazida)
- Trihidrazinotriazona
- Borohidruro de sodio (NaBH_4)

Agentes espumantes para PVC		
Tipo	Rango de descomposición en el aire °C	Rendimiento del gas
Azodicarbonamida	205-215	220
OBSN	150-160	125
Difenil sulfonona-3,3 disulfhidracida	155	110
Oxido de difenilo 4,4-difulfhidracida	175-180	120

5.1.14 Modificadores de viscosidad.

Son compuestos que pueden disminuir o aumentar la viscosidad del polímero, para facilitar su procesamiento y aplicación

Dentro de los que disminuyen la viscosidad y, por tanto aumentan la fluidez, están los ácidos grasos etoxilados, que adicionados a los plastisoles los hace más útiles para el proceso de aspersión aumentando la velocidad de producción

Por otro lado los que aumentan la viscosidad y, disminuyen la fluidez, como el estearato de aluminio o sílica, por ejemplo; adicionando a una resina poliéster insaturado, evita el escurrimiento del material cuando se aplica manualmente

Un buen control de la viscosidad permite obtener excelentes acabados del producto final.

5.1.15 Agentes deslizantes.

Este tipo de compuestos proporcionan lubricación en la superficie de las películas de PVC, evitando la adherencia de la película con la maquinaria, es decir permite que el producto después de que sale de la extrusora se deslice bien sobre otros equipos, como calandrias, anillos, enfriadores y otros, aumentando la velocidad de llenado y empaclado.

El principal agente deslizante utilizado para PVC es la estereamida con una concentración recomendada de 0.05 ppcr.

5.1.16 Agentes de acoplamiento.

Actúan como un enlace entre la parte orgánica del polímero con la carga que normalmente es inorgánica.

Las cargas se incorporan a nivel molecular, aumentando lógicamente el porcentaje de carga total pero sin modificar las propiedades mecánicas del material.

También, mejoran la dispersión de las partículas aglomeradas y, aumentan las propiedades mecánicas y de procesamiento.

Los agentes de acoplamiento son:

•Titanatos	Neo alcoxi
	Mono alcoxi
•Silanos	
•Zirconatos	

Los de mayor aplicación son los titanatos y pueden usarse en concentraciones del 0.2 al 2.0 ppcr de acuerdo a las propiedades finales que requiera el producto.

5.1.17 Agentes de entrecruzamiento.

Son compuestos químicos que enlazan las moléculas del polímero, formando una malla que lo vuelve más estable, aumenta sus propiedades mecánicas y le mejora la resistencia al medio ambiente.

Los agentes de entrecruzamiento son los siguientes:

- Hidroperóxidos
- Alquil peróxidos
- Peroxi ésteres
- Diacil peróxidos
- Peroxi acetales

Se utilizan en PVC en un rango de concentraciones del 5 al 8%

5.1.18 Agentes antibloqueo.

Se emplean para reducir o impedir la adhesión entre películas delgadas, laminillas (foils) ó láminas, cuando son sujetas a una presión e incremento de temperatura. La adhesión se presenta principalmente en los rollos o pilas de películas plásticas bajo presión.

Los agentes antibloqueo se agregan en la tolva de alimentación en forma de polvo, integrados a la carga total del material, para que una vez procesados, la película salga modificada con estos aditivos.

Dentro de este tipo de aditivos tenemos al silicato de calcio y las ceras de aminas.

Para PVC, el silicato de calcio debe tener una concentración de 0.1 ppcr, si se emplea la cera de amina entonces su concentración será de 1.0 ppcr.

5.1.19 Desactivadores de metales.

Son compuestos químicos que se emplean para neutralizar la descomposición de los plásticos por la presencia de los metales. Debido a que los colorantes para compuestos plásticos tienen compuestos basados en metales pesados tales como plomo, cadmio y cromo, los cuales se muestran como una fuente de contaminación al incinerar los residuos plásticos o al ser utilizados como relleno sanitario ya que contaminan las aguas subterráneas.

Los desactivadores de metales más importantes son:

- Benzalhidrazonas
- Ésteres de ácido fosforoso
- Diacil hidracina
- Derivados de oxalaminas

Para PVC, se utilizan en su porcentaje del 0.05 al 0.2 ppcr.

5.1.20 Fungicidas.

Estos aditivos evitan la proliferación de microorganismos y el ataque de estos al plástico cuando este se encuentra en contacto con el agua o en ambientes húmedos, es decir que protegen al plástico contra los hongos y el moho. Su selección depende de la estabilidad al calor, toxicidad, compatibilidad e intemperismo y, se utiliza para PVC en diferentes concentraciones de acuerdo al tipo de fungicida utilizado como se observa en la tabla siguiente:

FUNGICIDA	CONCENTRACIÓN %
2 Etil hexanoato de difenil antimonio	0.1-0.5
10,10 Oxi bis fenoxarsina	0.03-0.1
n(Triclorometil) tiotalamida	0.25-1.0
n(Triclorometil) mercapto y ciclohexeno 1,2 dicarboxi-imida	0.25-1.0
Derivados del tributil estaño	0.1-0.5
8 Hidroxi quinolato de cobre	0.5-1.0
2 n Octil -4 isotiazolin 3 (octilnona)	0.2-1.0

5.1.21 Supresores de humo.

Son aditivos que tienen como finalidad reducir el humo liberado durante la combustión del plástico, provocando la precipitación de las moléculas de carbono suspendidas en el aire.

Como ejemplos tenemos al:

- Tetrafenilo de plomo
- Óxido de molibdeno, que no se usa en plásticos que tengan contacto con alimentos.
- Trióxido de antimonio con borato de bario, calcio y zinc.

Para PVC las concentraciones de estos aditivos van de 2 a 6%.

5.1.22 Blanqueadores ópticos.

Estos aditivos se utilizan en la formulación del compuesto de PVC para ocultar el amarillamiento, incrementar el brillo y la intensidad de los colores en los productos termoplásticos ya terminados.

Básicamente, los blanqueadores ópticos son:

- Compuestos cumarinos (Fenil cumarina).
- Benzoxasolas
- Triacinas.

El PVC puede utilizar la fenil coumarina o la benzoxasola, en un nivel de concentración de 50 hasta 500 ppm.

5.1.23 Aromatizantes.

Poseen la propiedad de impartir olor a los plásticos, ya sean de frutas, vegetales, animales ó esencias. Son concentrados que comercialmente se encuentran en forma de granallas, lentejas ó líquidos.

El concentrado está elaborado a base de polietileno, polipropileno ó EVA por lo que presenta una compatibilidad limitada con el PVC.

El nivel de concentración a utilizar de este concentrado para PVC es de 0.2 a 1.0 %.

5.2 Secuencias en la preparación de mezclas secas.

Es muy importante para el adecuado desarrollo de las propiedades y constancia de comportamiento de un compuesto de PVC, el que todos sus ingredientes estén homogéneamente dispersados y que esa dispersión sea adecuada y repetitiva carga, tras carga.

Para lograr estas condiciones es necesario que se fije un ciclo de mezclado, ciclo que no solo tomará en cuenta el orden de agregado sino las condiciones de temperatura (y en algunas ocasiones tiempo de lograrla).

En el ciclo de mezclado se parte normalmente de la visión de la resina dentro de la mezcladora, resina que deberá prepararse físicamente lo mejor posible para aceptar por absorción/adsorción, todos los demás ingredientes de fórmula.

El calentamiento de las resinas de PVC por masa o suspensión, si no es excesivo (por temperatura no superior a los 70 °C y por tiempo a esa temperatura: más o menos de 2 a 3 minutos), se traduce en una dilatación de las partículas, sobre todo cuando esa temperatura se logra mediante agitación /fricción derivada del impulso de las aspas de un mezclador de alta velocidad o en una mucho menor proporción por convección por contacto de las partículas contra las paredes calientes de la mezcladora; de alta o baja velocidad (por calefacción con vapor o agua caliente)

Las partículas de PVC, normalmente poseen poros o canaliculos que también se dilatan, aumentando con ello considerablemente la superficie apta para entrar en contacto con los ingredientes que forman el compuesto.

Este calentamiento puede iniciar una dehidrocloración, por lo cual se recomienda adicionar lo más pronto posible los estabilizadores.

Es a partir de este paso que se arranca la secuencia recomendable para compuestos plastificados o rígidos, con la siguiente secuencia entre las más recomendables, para mezcladoras de alta velocidad.⁽⁶⁴⁾

SECUENCIA RECOMENDABLE PARA MEZCLADORA DE ALTA VELOCIDAD			
FASE	OPERACION	TEMPERATURA	OBSERVACIONES
1	Alimentación de resina y estabilizadores	Ambiente	Checkar previa limpieza total del equipo parado. Arranque de mezcladora en 1A cambio a 2A velocidad
2	Calentamiento de resina con estabilizadores	Hasta 70°C	Mantener mezcladora en 2A velocidad (para acortar consumo de tiempo)
3	Adición de otros ingredientes de la fórmula		Mantener mezclador en 2A, adicionar ingredientes por aspersión, pero a velocidad constante
3.1	Plastificantes primarios y secundarios	Entre 70-90 °C	De ser posible plastificantes precalentados a igual temperatura que la resina
3.2	Estabilizadores térmicos, líquidos o tintas	70°C	Predispersados en la fase plastificante o solo cuando se trate de compuestos rígidos
3.3	Lubricantes internos	Entre 90° C	
3.4	Cargas y/o pigmentos	Entre 90-95 °C	Usualmente el penúltimo ingrediente de fórmula
3.5	Modificadores de impacto	Entre 70-80°C	Para compuestos rígidos
3.6	Modificadores de flujo	Entre 90-95°C	Para compuestos rígidos
3.7	Lubricantes externos	Entre 90-110°C	Para asegurar dispersión preferente al exterior del compuesto
3.8	Misceláneos: Protectores U.V	Entre 70-80°C	Si es posible dispersos o suspendidos en la fase líquida
	Antioxidantes	Entre 70-80°C	
	Biocidas	Entre 70-80°C	
	Antillama	Entre 70-80°C	
4	Descarga	100-110°C	Depende mucho de las condiciones de sequedad y del grado de humedad en el ambiente
5	Enfriamiento	Hasta temperatura ambiente	Mantener mezclas secas fuera del contacto con el ambiente húmedo
6	Alimentación al extrusor	por gravedad, por dosificadores	Preferidos, para constancia

5.3 Equipo utilizado para elaborar formulaciones.

Cuando se conocen los tipos y las cantidades exactas de los aditivos que van a ser adicionados a la resina de PVC, el siguiente paso consiste en mezclarlos perfectamente con la resina, tomando en cuenta el orden de su incorporación para evitar la interferencia de unos con otros. Así también se requiere ampliar el equipo de mezclado adecuado a las necesidades del producto para obtener un perfecto balanceo de sus propiedades y por lo tanto una buena calidad del mismo

Como se sabe, de acuerdo al proceso de polimerización se obtiene un determinado tipo de resina.

Polimerización	Tipo de resina	Presentación
Masa	Homopolímero	Polvos secos
Suspensión	Homopolímero y copolímero	Polvos secos
Emulsión	Homopolímero y copolímero	Plastisoles u organosoles

La presentación, es una característica que nos la proporciona el tipo de mezclado que se lleva a cabo.

Las mezcladoras se clasifican en dos grandes grupos:

- a) Mezcladoras de mezcla o polvos secos.
- b) Mezcladoras de pasta o plastisoles

5.3.1 Mezcladora de polvos secos.

Estos equipos se emplean para mezclar las resinas de suspensión o de masa con los aditivos para la formulación del producto.

Al terminar la operación de mezclado se obtiene un polvo seco, a pesar de emplear plastificantes, estabilizadores y lubricantes que son líquidos, esto se debe a que durante el mezclado se aplica un gran esfuerzo generando calor que se transmite al polímero y a los aditivos provocando que la resina de PVC absorba los aditivos dando como resultado un polvo seco listo para su transformación.

Los equipos para obtener polvos secos se clasifican en.^{(64),(65)}

- Mezcladoras de baja velocidad
- Mezcladoras de alta velocidad

5.3.1.1 Mezcladoras de baja velocidad.

Dentro de esta clasificación tenemos al Ribbon Blender o mezclador de cinta. Esta mezcladora tiene la forma de una media caña con unas aspas en forma de cintas que giran a baja velocidad.

Operación:

El inicio de la operación consiste en mezclar la resina con los aditivos secos y precalentados se continúa con la adición de los plastificantes líquidos, previamente calentados a una temperatura de 80 °C y la agitación prosigue hasta obtener el polvo seco. El tiempo de mezclado varía de acuerdo a la calidad de aditivos empleados, pero generalmente cae dentro de los 30 a 45 min.

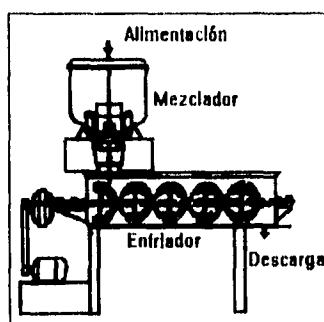


Figura 5.1 : Mezclador Ribbon Blender de baja velocidad.

5.3.1.2 Mezcladoras de alta velocidad.

Estas mezcladoras son de acero inoxidable, poseen un tipo de aspas de diseño especial, recubiertas de aleaciones para recibir el desgaste por abrasión y montada en una flecha central que sobresale del cuerpo del mezclador. La parte inferior de la flecha lleva instalada una polea que se acopla a la polea del motor eléctrico por medio de bandas trapezoidales. El mezclador tiene un termopar, para registrar la temperatura de operación con un pirómetro montado en el tablero de control. También en el tablero se encuentra instalado un registrador de consumo de corriente eléctrica para conocer la potencia que se está empleando en la operación. Estos mezcladores pueden operar a una velocidad alta entre 900 y 1500 r.p.m., los de mayor uso industrial son los Henschel y los Papenmier. Estos equipos no cuentan con chaquetas de calentamiento, ya que el calor necesario se genera por el impulso que la agitación de las aspas da a las partículas de aditivos y resina, por lo que chocan contra las paredes de la mezcladora, provocando la fricción y el calentamiento que se requieren para un óptimo mezclado.

Debido a que este calentamiento provoca una dehidrocloración, se requiere la adición inmediata de los estabilizadores.

El tiempo de mezclado de estos equipos varía de 6 a 9 min.⁽⁶¹⁾

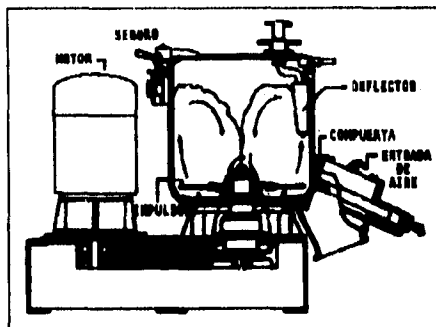


Figura 5.2: Mezclador Henschel de alta velocidad.

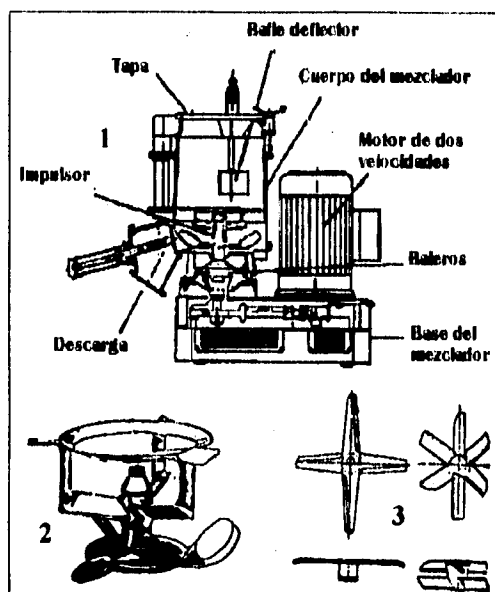


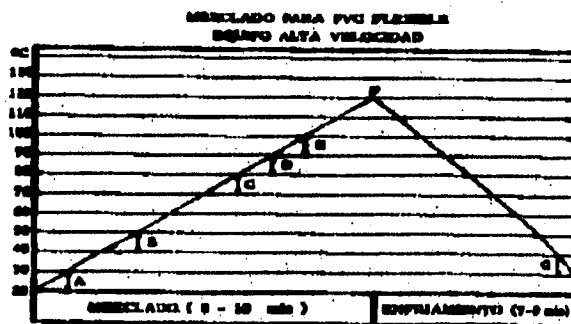
Figura 5.3: 1) Mezclador Papenmiller de alta velocidad 2) Aspas Papenmiller

3) Aspas para mezclador alta velocidad.

A continuación se da una guía de mezclado para compuestos de PVC en equipos de alta velocidad.⁽⁶⁵⁾

Para compuestos de PVC flexibles:

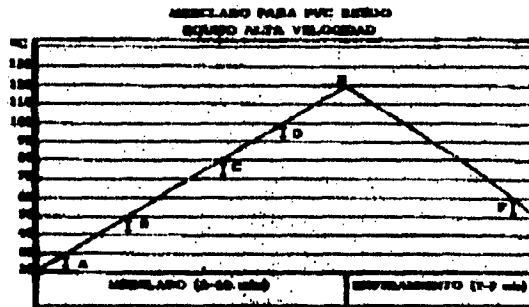
- a) Adicionar la resina en el interior del mezclador e iniciar la operación a baja velocidad y a temperatura ambiente.
- b) Adicionar el estabilizador, la mitad del plastificante y pigmento a baja velocidad con el fin de compensar la demanda de energía que se tiene al arrancar el motor y para homogeneizar la mezcla de los aditivos.
- c) Pasar a alta velocidad, para incrementar la generación de calor por la fricción existente y obtener una temperatura óptima de 60 a 80 °C, que sirva a la resina (porosa) para absorber la mitad del plastificante que se adicionó.
- d) Adicionar la segunda mitad del plastificante cuando se tenga una temperatura de 70 a 80 °C.
- e) A los 90° C incorporar la carga.
- f) Se adicionan los lubricantes a 100 °C
- g) Cuando de la temperatura llega a ser de 110 a 120 °C ya se obtiene la mezcla seca
- h) La mezcla seca se enfría hasta 40 o 50 °C o se tamiza en una malla 40 antes de almacenarla o pasarla para su transformación.

**Procedimiento:**

- A) Cargar resina al mezclador, arrancar en baja velocidad.
- B) Adición de estabilizador, mitad de plastificante y pigmento, y conectar alta velocidad.
- C) Adición de la segunda mitad del plastificante.
- D) Adición de carga.
- E) Adición de lubricantes.
- F) Temperatura de mezclado $120^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.
- G) Temperatura de enfriamiento $30^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Para compuestos de PVC rígidos:

- a) Adicionar la resina al mezclador y arrancar a baja velocidad.
- b) A los 40°C y a baja velocidad adicionar los estabilizadores.
- c) Pasar a alta velocidad a fin de incrementar el calor.
- d) A los 70°C adicionar el modificador de impacto.
- e) A 80°C se adicionan las cargas, si es que se requieren, o bien adicionar las ayudas de proceso.
- f) Cuando se tengan 100°C de temperatura o bien 20°C antes de la temperatura final de mezclado, se adicionan los lubricantes.
- g) Se alcanza la temperatura final a los 120 ó 130°C .
- h) Enfriar el compuesto de PVC a 40 ó 50°C para cernirlo y por último procesarlo.



Procedimiento:

- A) Cargar resina al mezclador y arrancar en baja velocidad.
- B) Calentar resina hasta 40-45 °C y agregar estabilizador, pigmento y conectar alta velocidad.
- C) Adicionar el modificador de impacto y ayuda de proceso.
- D) Adicionar lubricantes a 90-100 °C ó 20 °C antes de llegar a la temperatura de descarga.
- E) Temperatura de descarga 120 °C ± 5 °C.
- F) Temperatura de enfriamiento 50°C ± 5 °C.

5.3.1.3 Recomendaciones en operación de mezcladoras de polvo seco.

- a) Procurar no calentar demasiado la resina del PVC, antes de empezar con la adición de los aditivos, porque puede existir una mala absorción por parte del polímero, originando la formación de ojos de pescado.
- b) Si se mezclan los aditivos líquidos antes de adicionar, se obtiene un mejor mezclado.
- c) Tomar como referencia, la temperatura de descarga o la potencia máxima del motor eléctrico, para determinar que la mezcla o polvo seco este listo.
- d) Almacenar el compuesto de PVC durante 24 horas, para lograr su uniformidad, antes de procesarlo.

5.3.1.4 Equipos de enfriamiento.

A causa de que el compuesto de PVC se degrada cuando se encuentra a alta temperatura se requiere enfriarlo. Para esto, los mezcladores modernos cuentan con un recipiente de enfriamiento intercambiador de calor, conectado directamente al mezclador.

El intercambiador de calor tiene un diseño similar al mezclador de cinta, con una capacidad del doble que la del mezclador. Está provisto de una chaqueta de enfriamiento por donde circula el agua fría y sus aspas tienen un diseño sencillo para que únicamente mueva el material constantemente.

La velocidad de estas aspas en el enfriador, se encuentran en un rango de 20 a 200 r.p.m

Cuando se logra un eficiente enfriamiento se obtienen ciclos cortos que dan tiempo de efectuar la descarga del compuesto frío antes de que se efectúe la descarga de otra mezcla seca que se esté preparando en el mezclador.

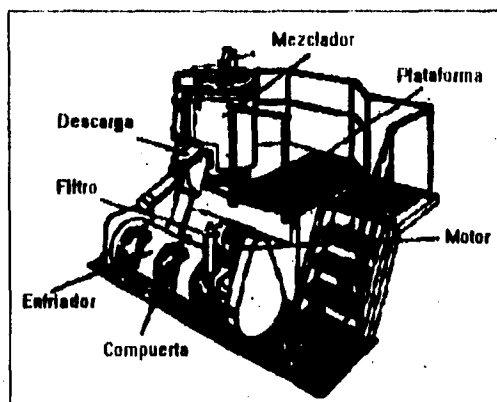


Figura 5.4: Equipo para mezclar y enfriar mezclas secas de PVC.

5.3.2 Mezcladoras de plastisoles.

Estos mezcladores se clasifican como:

- De alta velocidad
- Planetarios de baja velocidad
- Nauta
- Molino de tres rodillos
- Existen también combinaciones de las anteriores y especiales

5.3.2.1 De alta velocidad.

Están provistos de una aspa agitadora de diseño especial, que gira a alta velocidad, creando una enorme turbulencia en el área que rodea dicha aspa. Las partículas se dispersan rápidamente por el impacto a alta velocidad al chocar unas con otras y también por el esfuerzo cortante del agitador.

Un ciclo normal de mezclado se lleva a cabo en un periodo de 15 a 30 minutos. Se recomiendan para plastisoles con una viscosidad menor de 20000 centipoises. La velocidad de agitación es de 600 a 6600 r.p.m.

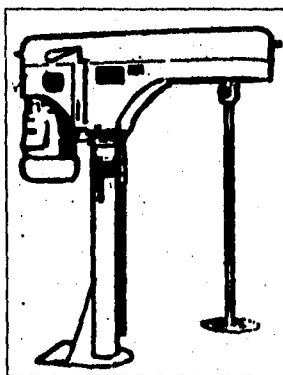


Figura 5.5: Mezcladora de alta velocidad para plastisoles.

5.3.2.2 Planetarios de baja velocidad.

Están provistos de dos aspas que giran en doble movimiento, tipo planetario con lo que desarrollan esfuerzos cortantes disipando las partículas en el sistema plastificante.

Este tipo de mezcladoras se recomienda cuando se preparan dispersiones de alta viscosidad.

El tiempo de mezclado es de 30 a 60 minutos.

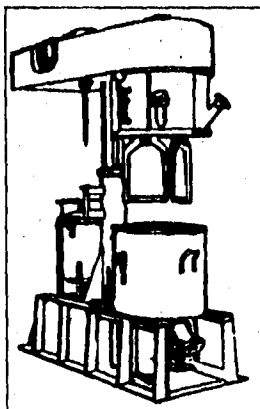


Figura 5.6: Mezcladora planetarios baja velocidad.

5.3.2.3 *Nauta.*

Estas mezcladoras tienen la forma de un cono invertido. Como agitador emplean un tornillo sin fin el cual gira sobre su propio eje, describiendo una órbita sobre la periferia del tanque cónico. Se aplican para mezclar materiales de viscosidad mayor a la que manejan los de alta velocidad, pero no mezclan como lo hacen los de baja velocidad.

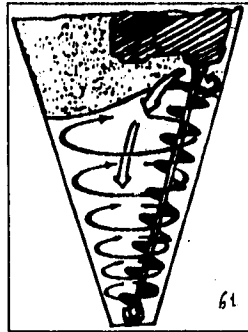


Figura 5.7: Mezclador Nauta.

5.3.2.4 *Molinos de tres rodillos.*

Se usan para moler finamente las partículas aglomeradas de PVC y que no han sido dispersadas completamente por el mezclador. También se utilizan para preparar dispersiones de pigmentos y cargas, evitando que el plastisol tenga partículas muy gruesas.

5.3.2.5 *Guía de mezclado para plastisoles.*

Como la resina de PVC de emulsión tiene un tamaño de partícula de 0.2 a 3 micras, al hacerse la dispersión se forma un sistema coloidal complejo, de tal manera que sus características pueden ser influenciadas por cambios en el procedimiento de su mezclado o preparación.

Para el mezclado de plastisoles de baja viscosidad se debe adicionar una parte de los componentes líquidos, la cual puede ser de 30 a 45 partes, sobre los ingredientes sólidos y mezclar hasta formar una dispersión.

Se debe usar agua de enfriamiento en forma intermitente en caso de que la temperatura de la mezcla exceda de 35 °C. A continuación adicionar lentamente el resto de los ingredientes líquidos.

Para el mezclado de plastisoles de alta viscosidad, tales como los selladores, se cargan en el mezclador todos los ingredientes líquidos y una parte de los componentes sólidos los cuales serán adicionados gradualmente para obtener una dispersión uniforme.

5.3.2.6 Guía de mezclado de los organosoles.

Estos se preparan siguiendo el mismo método que el de los plastisoles de baja viscosidad con la diferencia que los solventes volátiles se adicionan al final del ciclo de mezclado, debido a su volatilidad y a su inflamabilidad.

5.3.2.7 Recomendaciones en operaciones de mezcladoras de plastisoles u organosoles.

- a) Seguir el procedimiento y orden de adición, de una preparación a otra.
- b) Evitar un alto contenido de humedad en las materias primas, al recibirlas y almacenarlas
- c) Evitar que durante la preparación, manejo y almacenamiento de un plastisol, se rebase la temperatura de 35 ó 40 °C. Ya que con temperaturas mayores aumenta la viscosidad y la rapidez de solventación llegando a provocar el gelado de la mezcla.
- d) Evitar el almacenamiento del plastisol, porque se incrementa la viscosidad.
- e) Evitar impurezas metálicas que afecten la estabilidad del plastisol.

6.- TRANSFORMACIÓN Y APLICACIONES DEL PVC. (ref. 6B-77)

Los métodos de transformación utilizados para el PVC son:

Compuesto

Rigido ó Flexible

- Extrusión
- Inyección
- Soplado
- Compresión
- Calandreo
- Termoformado
- Lecho Fluidizado
- Sinterizado

Plastisol

- Rotomoldeo
- Vaciado
- Inmersión
- Aspersión
- Recubrimiento por cuchillas

6.1 Extrusión.

Para procesar el PVC se requieren husillos de $L/D=20:1$ --- $24:1$ con relaciones de compresión de $2:1$ --- $3:1$ y una distribución de zonas como se muestra a continuación.⁽⁷¹⁾

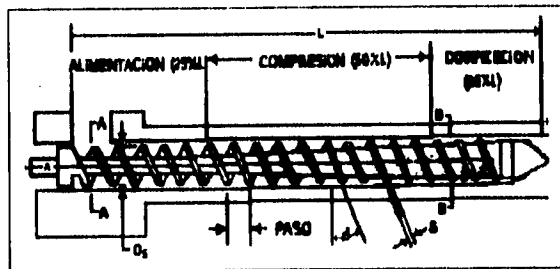


Figura 6.1: Distribución de zonas del extrusor.

Para evitar la corrosión del husillo se emplean aceros con acabados de cromo duro.

El perfil de temperaturas varía de acuerdo al compuesto que se está trabajando como indica la siguiente tabla:

Material	L/D	Rc	Zonas del cilindro (Temperatura °C)				Cabezal
			1	2	3	4	
Polvo rígido	20-25	2:1	160-170	165-175	170-180	175-185	180-190
Polvo flexible	20-25	3:1	150-170	160-190	170-200	175-205	180-210
Granulado rígido	20-25	2:1	150-160	155-165	160-170	165-175	170-180
Granulado flexible	20-25	2:1	150-170	160-190	165-200	170-185	175-195

Se recomienda un sistema de control para la velocidad de husillo para llevarlo de 10—100 r.p.m., teniendo en cuenta que a mayores velocidades de husillo se obtienen mayores esfuerzos cortantes.

Por este proceso se obtiene la tubería, perfiles, recubrimiento de alambre y cable y la película tubular. Este último producto se logra con relaciones de soplado de 3:1 y aberturas de dado de 0.5—10mm.

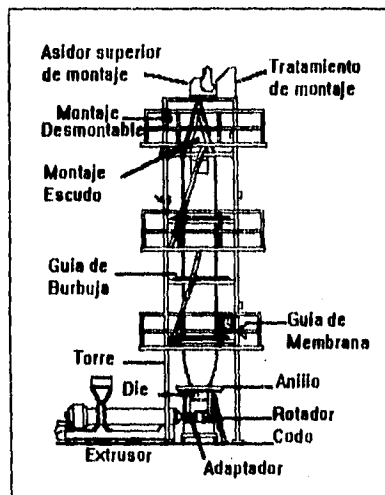


Figura 6.2: Proceso de extrusión.

6.2 Inyección.

Para procesar al PVC por inyección cuando esta en forma de un compuesto flexible ó rígido se debe de cuidar sobre todo de que material se fabrica el equipo y variar el perfil de temperaturas tanto para un caso como el otro ya que existirá una pequeña diferencia en el tratamiento de cada uno de los compuestos.⁽⁷⁰⁾

6.2.1 Características de maquinaria.

•Husillo:

Se emplea un husillo de $L/D = 16:1$ — $24:1$ con relaciones de compresión de $1.5:1$ — $2:1$, en algunos casos se pueden emplear relaciones de compresión de $2.5:1$ — $3:1$ pero por experiencia se ha encontrado que el calor generado por cizallamiento es excesivo.⁽⁷³⁾

El diseño adecuado del husillo es el siguiente:

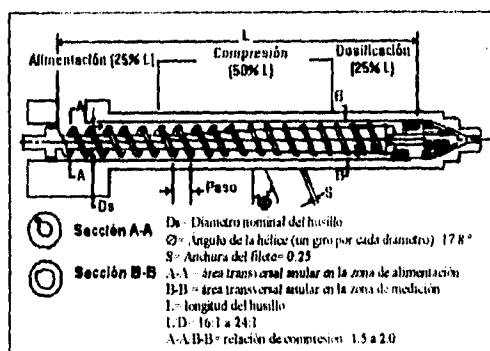


Figura 6.3: Diseño del husillo.

Para reducir la degradación y ataque químico del PVC hacia el husillo se recomienda nitrurar este hasta una dureza Rockwell 67 C y en el momento del pulido se recomienda no remover más allá de 0.005 cm. de la superficie nitrurada ya que de ser así no se garantiza la protección a la corrosión.

Los husillos duros y flameados no son resistentes al desgaste y fatiga por esfuerzo, por lo que deben ser plateados al cromo y pulidos.

Punta de husillo:

Cuando el llenado es largo, las paredes de la pieza delgadas y el flujo es alto, se recomienda una punta de husillo con canales y válvula check.

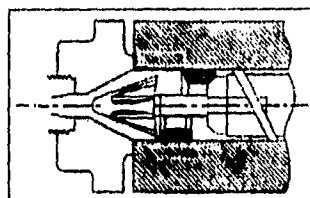


Figura 6.4: Punta con anillo check.

Los canales de flujo amplios y la válvula check son esenciales para reducir el esfuerzo de cizalla en el material fundido y controlar el flujo, estas partes del equipo deben estar también nitruradas o cromadas.

Cuando se tiene un flujo medio se puede emplear una punta cónica sencilla que presente un ángulo de 30°.

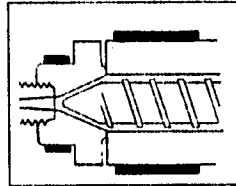


Figura 6.5: Punta de inmersión.

Boquilla:

El largo de la boquilla debe ser lo más corta posible y debe estar controlada por un termopar independiente. La boquilla ideal es la que se muestra a continuación, donde se minimizan todos los puntos de retención. Su longitud es de 50 a 100 mm.⁽⁶⁹⁾

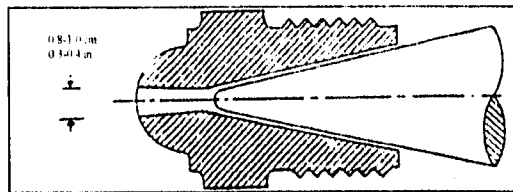


Figura 6.6: Boquilla.

El diámetro de la boquilla debe ser de 0.6cm, orificios más pequeños restringen el flujo, por lo que tiros cortos y marcas de flujo pueden aparecer. En todos los casos el diámetro de la boquilla debe ser menor al diámetro de bebedero para facilitar el llenado de la pieza.

El tamaño apropiado de la boquilla también es importante, en la siguiente figura se muestra como deben ser las proporciones de esta.

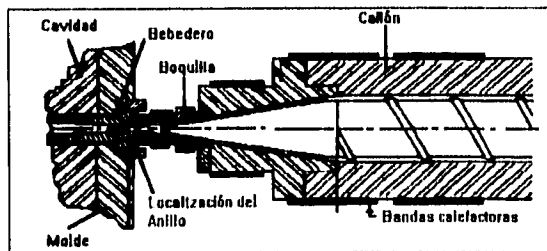


Figura 6.7: Proporciones de boquilla de inyección.

•Claro de Husillo - Cañón:

Este claro no debe ser demasiado grande debido a que puede provocar retroceso del material, no aumentar el esfuerzo cortante y por lo tanto lograr la temperatura adecuada para fundir el polímero

En husillos de hasta 2.5 pulg (64 mm) de diámetro se recomiendan claros de 0.004 pulg. (0.1 mm) y para husillos mayores hasta 0.007 pulg. (0.2 mm).

•Tolva:

Otro punto importante es el diseño de la tolva, ya que para procesar compuestos se recomienda que las paredes de la tolva tengan un ángulo de 45-60°. Con ángulos menores se ha comprobado que se tienen problemas de llenado.

•Colchón:

El colchón de material para PVC flexible se recomienda sea de 3mm. para máquinas pequeñas y de 9mm. para máquinas grandes, en el caso de PVC rígido se manejan los mismos parámetros.

El claro entre la punta del husillo y el cañón se recomienda sea de 0.025 — 0.035 pulg. (0.6-0.9 mm) para retener muy pequeñas cantidades de material.

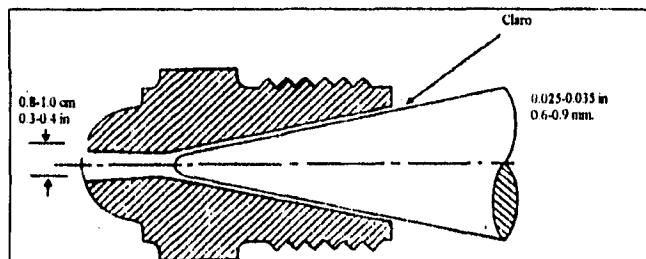


Figura 6.8: Colchón del material.

•Tiro:

En el tiro ó disparo se recomienda usar el 75% de la capacidad de la máquina, tiros más cortos provocarían un excesivo tiempo de residencia lo que traería por consecuencia una degradación del material.

•Fuerza de cierre:

Se recomienda de 3— 4 ton/pulg² (50-60 Kg/cm²).

6.2.2 Moldeo.

•*Secado:*

Como el material absorbe 0.02% de humedad en 24 hrs, no requiere de secado. De ser necesario, por problemas de contaminación se lleva a cabo en un horno de charolas a 65°C durante 2 hrs.

Se debe de cuidar en forma estricta la temperatura, ya que este secado es una causa potencial de degradación

•*Perfil de Temperatura:*

En este caso lo más importante es la temperatura de masa fundida que para PVC flexible es de 175°C y para PVC rígido es de 185°C. La forma de conocer si la temperatura de la masa fundida es la adecuada es en el momento de extraer una muestra y observar el aspecto del material, si está granuloso es que todavía se tienen puntos duros y si por el contrario, tiene buena apariencia pero expulsa demasiados gases es que la temperatura es excesiva.

Para alcanzar estos valores se pueden manejar los siguientes perfiles de temperatura.

Zona	Pellet flexible	Pellet rígido	Polvo flexible	Polvo rígido
Garganta tolva	30-50	40-60	20-40	30-50
Alimentación	140-150	140-160	130-145	135-150
Compresión	150-160	155-165	140-155	145-160
Dosificación	160-170	165-175	160-175	170-180
Boquilla	160-170	165-175	160-175	170-180
Molde	10-30	10-30	10-30	10-30

Quando se maneja una temperatura de masa fundida de 175°C el tiempo de residencia no debe exceder los 5 minutos y si por el contrario ya estamos en el límite de los 185°C, el tiempo de residencia no debe ser mayor a los 3 minutos.

•*Presión de Inyección:*

Se debe de manejar en la primera etapa 150 kg/cm² y en la segunda etapa 75 Kg./cm² en el caso del PVC flexible. Pero el PVC rígido se debe de trabajar con 150 y 100 kg/cm².

De que se aplique la presión adecuada depende si se presentan mareas de flujo ó contracciones mayores a las normales que son de 0.01— 0.02 cm/cm.

•*Velocidad de Inyección:*

Se recomienda emplear una velocidad de lenta a moderada y aumentarla si se presentan líneas de unión. Se recomienda siempre usar velocidades bajas para evitar esfuerzos excesivos y la degradación del material correspondiente.

El material fluye de 200 a 250 veces por cada milímetro de espesor y el altamte plastificado llega a cubrir 300 veces por cada milímetro de espesor.⁽⁷²⁾

Debido a que durante la plastificación del PVC esta se realiza casi en su totalidad por el esfuerzo de cizalla que genera el husillo al girar, es de gran importancia cuidar que este esfuerzo no sea excesivo, de tal forma que para husillos de 1 pulg. (2.54 cm) de diámetro no excedan las 60 r.p.m. y para husillos de 4 pulg. (10.08 cm) de diámetro no se sobrepasen las 17 r.p.m.

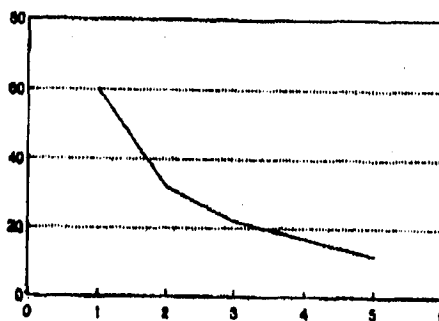
Esto se traduce en que el esfuerzo de etzallamiento se calcule por:

$$\bar{r} = \frac{DB \times n}{hn}$$

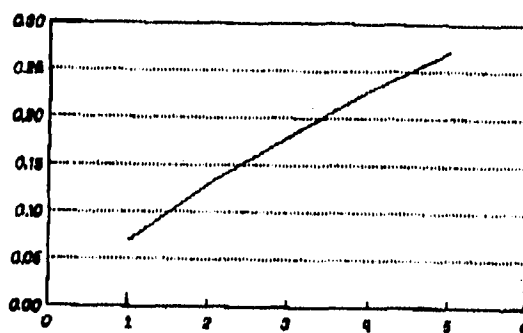
DB = Diámetro del Barril

n = r.p.m./60

hn = Profundidad del filete en la zona de dosificación



Gráfica 6.1: R.P.M. vs. Diámetro del barril.



Gráfica 6.2: Profundidad del filete vs. Diámetro del barril.

Presión de sostenimiento:

Generalmente se emplean presiones de 50—100 psi (4-7 kg/cm²) para lograr tiros consistentes en peso, pero puede aumentar este valor si la relación de compresión del husillo es baja.

6.2.3 Empleo de Regranulado.

Se puede reutilizar al combinarlo en un 20% con material virgen, pero esto va a depender del tipo de pieza que se esté moldeando, ya que requerirse determinadas propiedades estas no se alcanzarían.

6.2.4 Diseño de molde.*Material de Construcción:*

Se recomienda acero inoxidable para el corazón del molde. Aunque se recomienda el 420, se ha encontrado que el 420 presenta buena resistencia química y mayor facilidad de reparación, el acero 420 presenta un contenido de cromo del 13% y una dureza de 55 Rockwell. Las partes móviles deben ser de acero duro y nitrurado porque pueden ocurrir fallas cuando los dos aceros se friccionen entre sí.⁽⁷⁴⁾

Lo que se aconseja es cromar y nitrurar por electrólisis, si no se nitrura el molde sólo funciona como un molde prototipo el cual sirve para una producción limitada de piezas.

Bebedero:

El bebedero al igual que la boquilla debe ser relativamente grande para facilitar la inyección. Debe poseer un ángulo de salida de 2.5° lo que significa una desviación de 0.42mm por cm. de longitud. Siguiendo la regla de que los bebederos deben ser de por lo menos 1/16 pulg. mayores a la boquilla, el diámetro del bebedero debe ser de aproximadamente 8mm, claro está que este diámetro puede cambiar de acuerdo al tamaño del tiro y al diseño de la pieza.⁽⁷⁴⁾

Coladas:

Estas dimensiones también varían de acuerdo al tamaño y peso de la pieza, pero se podría decir que lo más común son diámetros de 6 a 10 mm., esto es para evitar restricciones en el flujo y degradación del material.

Por otro lado diámetros excesivamente grandes solo aumentan los tiempos de ciclo, por lo que se hace más costosa la producción.

Cuando son moldes de 2 platos se recomiendan coladas redondas, en el caso de 3 platos también se recomiendan redondas aunque pueden usarse también trapezoidales y de media caña. Las coladas rectangulares no se emplean.

A continuación se muestra una colada trapezoidal que no es muy común emplear porque el flujo a considerar solo será aquel que quede dentro del círculo que se inscriba en el trapecio.

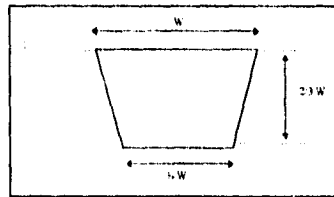


Figura 6.9: Colada trapezoidal.

Cuando en una distribución de coladas existe una principal y de ahí se derivan otras secundarias, se recomienda que estas últimas posean un diámetro menor para evitar pérdidas de presión.

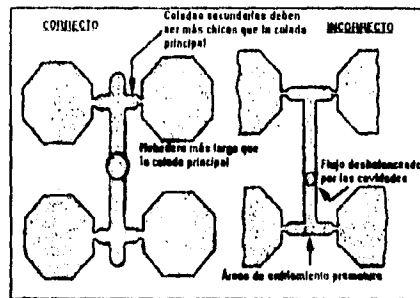


Figura 6.10: Distribución de coladas.

También se debe de cuidar que la distribución de las coladas sea uniforme para que el material recorra igual distancia para llegar a cualquiera de las cavidades, ya que conforme recorre el material las coladas inicia su enfriamiento y solidificación, de tal manera que si para llegar a la cavidad recorre una distancia excesiva es más probable que se tengan problemas de llenado.

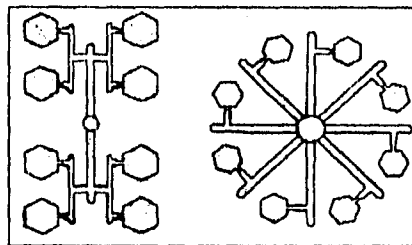


Figura 6.11: Distribución de coladas uniformes.

El uso de moldes de colada caliente no es recomendado, ya que mantener caliente el material puede provocar la degradación del polímero

• *Punto de Inyección:*

Se ha comprobado que se pueden explicar los diseños de abanico, submarino, flash, de anillos, etc., pero estos deben de ser lo suficientemente amplios para facilitar el flujo del material. Su ancho adecuado es de 0.8—1 mm.

En el caso de emplear del tipo submarino deben de localizarse en el límite de la sección transversal, ya que de no ser así se promueve la degradación del polímero.

• *Orificios de Venteo:*

Los orificios de venteo típicos son de 6 a 13mm. de ancho por 0.01— 0.03 mm. de profundidad para después ampliarse hasta 1mm. También en ocasiones se emplean claros alrededor de los botadores de 0.03 — 0.05 mm.

• *Canales de Enfriamiento:*

El control de la temperatura del molde se logra con un eficiente sistema de enfriamiento, el cual consiste en líneas de agua internas de 1.6 cm. de diámetro y espaciados 7.25 cm. entre ellas.

La combinación de todos estos factores es lo que proporciona el éxito ó fracaso en el moldeo del PVC, porque el moldear adecuadamente este material significa la degradación del mismo que puede ser causado por:

- Velocidad alta del husillo
- Elevado perfil de temperaturas
- Relación de compresión alta
- Fricción en: Bebedero, Coladas, Boquilla
- Puntos de retención del Molde

• *Purgado:*

Para purgar la maquinaria empleada para transformar PVC se emplea Polietileno, ABS ó Acrílico, por ningún motivo se debe de emplear Acetal ó Nylon ya que estos materiales reaccionan explosivamente junto con el PVC.

6.3 Soplado.

Por este proceso se obtienen recipientes huecos tales como botellas, garrafones y se puede realizar en dos formas:^{(73),(74)}

- Convencional (por inyección)
- Con Biorientación

6.3.1 Convencional (por inyección).

Consiste en extruir un tubo llamado parison, el cual se desliza a un molde partido longitudinalmente que se cierra por un movimiento transversal. Una vez aprisionado por el molde, el parison se sella en su parte inferior, por la superior se sujeta a un pistón el cual inyecta aire para que las paredes del parison se adhieran al molde y den lugar al recipiente

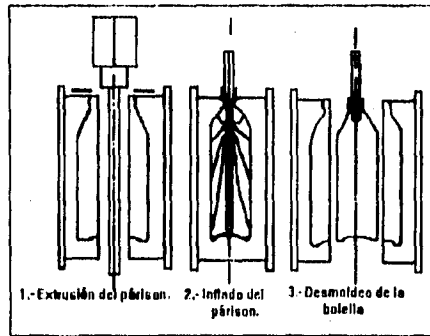


Figura 6.12: Soplado convencional.

Se puede realizar en forma continua para cuerpos de paredes delgadas o en forma discontinua para contenedores de paredes gruesas.

Para recipientes de hasta 4 litros, se puede emplear la maquinaria siguiente:

- Construcción..... Abierta y compacta
- Cilindro Canal cromado, filete templado y nitrurado con punta intercambiable y lisa.

Zona de Alimentación con casquillo ranurado refrigerado por agua.

Aislamiento térmico entre zona de alimentación y cilindro de extrusora.

Cintas de calefacción de cerámica con enfriamiento para ventiladores.

Accionamiento con motor trifásico con ajuste de r.p.m.

Diámetro de tornillo	60mm
Longitud real del tornillo	20—25 D
Capacidad de accionamiento.....	22Kw
Campo mínimo de revoluciones	13—49 r.p.m.
Campo máximo de revoluciones	27—99 r.p.m
Zonas de calefacción P/Extrusores.....	4
Zonas de calefacción P/bridas de posición.....	1
Capacidad de calefacción.....	14 Kw
Plastificación de PVC aprox.	64 Kw/hr.

Relación de compresión:

Polvo seco 2.5:1

Pellet 2:1

No se recomienda usar mallas.

6.3.2 Con Biorientación.

Se obtiene el mismo paríson pero ahora se enfría solo hasta 90-110°C y se expande para producir la preforma. Esta preforma es captada por otro molde en el que por medio de un pistón y aire se duplica el tamaño de la preforma en los dos sentidos para producir la botella.

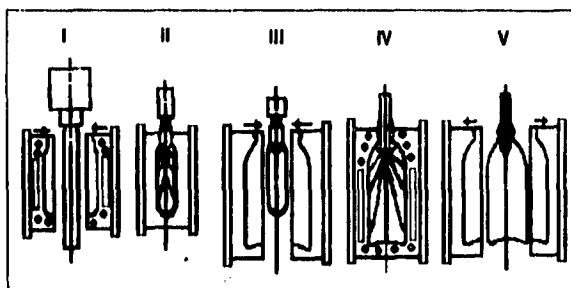


Figura 6.13: Soplado con biorientación.

Como las propiedades mecánicas del recipiente dependen de la buena fabricación de la preforma, es necesario que esta tenga un acondicionamiento térmico tal que sin llegar a endurecerse oriente sus moléculas en el momento del soplado, para ello el molde de la preforma tiene 5 zonas de enfriamiento que alcanzan a enfriar en 3.2 segundos una preforma de una botella de litro.

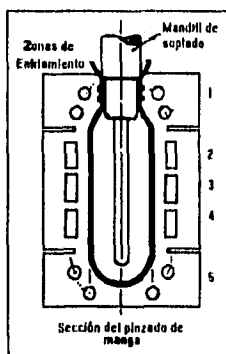


Figura 6.14: Molde de la preforma.

Otra ventaja de este proceso es que mejora las propiedades de impacto sin necesidad de emplear modificador.

	Sin biorientar	Para biorientar
Resina PVC Suspensión	100 (K=57-61)	100 (K=61-65)
Estabilizador de Estaño	1.5 - 2 pper	1.0 - 2.0 pper
Estabilizador de Fosfito	0.3 - 0.5 pper	0.3 - 0.5 pper
Modificador de Impacto	9.0 - 12 pper	
Modificador de Flujo	1.5 - 2.5 pper	1.5 - 2.5 pper
Complejo de Lubricación	1.0 - 1.5 pper	1.0 - 1.5 pper

6.4 Compresión.

Este proceso consiste en dar forma a materiales plásticos vertidos en moldes, previamente calentados, por aplicación simultánea de presión, seguido de un ciclo de enfriamiento y apertura. Es decir, que se colocan los polvos de PVC, resina de suspensión copolímero, en la parte inferior de la cavidad de un molde. A continuación se cierra el molde con presión, se enfría y se extrae el producto moldeado.

Existe una variante llamada moldeo por pistón en donde primero el molde se cierra y el material en estado fluido se introduce, por un pequeño orificio, hacia su cavidad. A continuación se bloquea esta colada, por la que se desplaza un pistón que procede a aplicar presión. Continúa el ciclo de calor, seguido de enfriamiento y apertura. La característica de este proceso estriba en que el pistón forma parte de la prensa y no del molde.

La temperatura a la cual se lleva a cabo la compresión es de 160 a 180°C. Es importante que en el molde se tenga suficiente enfriamiento, para evitar la distorsión del producto en el momento de su extracción.

Estos procesos se empleaban principalmente en la producción de discos fonográficos, consiste en un moldeo de dos partes con calefacción propia que se acciona por presión, formando el producto deseado.⁽⁷⁴⁾

6.5 Calandreo o calandrado

La palabra "CALANDRA" se deriva de la palabra griega para denominar "cilindro" ó rodillo que son las partes esenciales de este equipo. El objetivo del calandrado plástico es formar una lámina pasando un termoplástico fundido entre dos rodillos cortantes, cuyo diámetro varía de uno a cuatro metros. La calidad y acabado del material se mejora pasándolo sucesivamente por otros juegos de rodillos.⁽⁷⁵⁾

Existen muchos tipos de calandras, dependiendo del arreglo en que estén dispuestos los rodillos que generalmente son cuatro y algunas veces cinco. Según la disposición de los rodillos se puede tener:

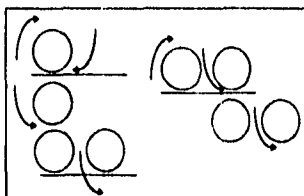


Figura 6.15: Arreglo en "E" y "Z" de calandra.

Proceso:

a) Pesar todas las materias primas de la formulación para agregarlas al mezclador generalmente de cinta. (Los aditivos, pigmentos y estabilizadores se preparan y se mezclan como un lote maestro, para agregarse luego al mezclador).

b) Se pasa del mezclador a un amasador o extrusor planetario que funde la mezcla, para de ahí pasarla en una trenza fundida a la calandra, si se desea homogenizar mejor la mezcla, antes de pasarla a la calandra, se recomienda llevarla a un molino de tres rodillos.

Es muy importante que la trenza o cinta continua que se alimenta a la calandra tenga la misma temperatura de procesamiento de la calandra, dicha trenza no se debe dejar enfriar durante su transporte y, si la distancia entre la extrusora planetaria y la calandra lo exige es conveniente poner algún sistema de calentamiento para conservar su temperatura, entre 140 — 160°C.

También es bueno asegurarse que el amasador o molino tengan la suficiente capacidad para mantener la alimentación continua a la calandra, si esta llegara a quedarse sin material, los daños y reparaciones serían muy grandes y costosos, ya que los rodillos entrarían en contacto uno contra otro, provocando fricción.

A la salida del último rodillo, la lámina es tomada por una serie de rodillos más pequeños llamados "recogedores" cuya función es estirar la lámina ó película para darle el espesor deseado.

En algunas calandras estos rodillos son hasta nueve y cada uno tiene su propio control de temperatura.

A continuación se muestra un diagrama simplificado de una línea de calandreado, con una calandrea tipo "L" invertida.

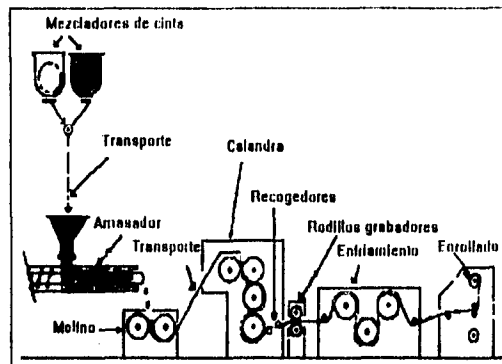


Figura 6.16: Diagrama de línea de calandreado tipo "L" invertida.

De los rodillos recogedores, la lámina de PVC pasa por los rodillos grabadores (en caso de que se requiera una lámina o película grabada) y luego a los rodillos enfriadores, para finalmente llegar al enrollado para rollos o láminas cortadas, dependiendo del espesor que se esté fabricando.

Este proceso maneja resinas de PVC, homopolímero y copolímeros, que se obtienen por suspensión, pueden ser de alto peso molecular y con una gran cantidad de carga y pigmentos, debido a que los rodillos pueden trabajar con masas fundidas de alta viscosidad.

6.6 Termoformado.

Este proceso consiste en aplicar calor al compuesto de PVC, previamente extruido o calandreado, en forma de lámina y adaptarlo a un molde.⁽⁷⁴⁾

Existen varias técnicas, inclusive combinaciones y variaciones, para lograr un buen termoformado, pero destacan las siguientes:

6.6.1 En Negativo.

Esta técnica se utiliza en aquellas aplicaciones que requieran de dibujos suaves y poco profundos. Requiere de un molde tipo hembra que tiene en sus paredes unos finos orificios para extraer el aire, y generar vacío.

Procedimiento:

La lámina se reblandece, $T=70-80^{\circ}\text{C}$, al aplicarle calor, se coloca sobre el molde, de inmediato se extrae el aire, generando vacío y obligando a la hoja a tomar la forma del molde.

6.6.2 En Positivo.

Se utiliza en aplicaciones de dibujos de gran profundidad. Requiere de un molde ya sea tipo hembra o macho, provistos de pequeños orificios para extraer el aire y lograr el vacío, además de un armazón donde queda sujeta la lámina.

Procedimiento:

La lámina previamente reblandecida, se coloca sobre el molde y se le hace descender sobre el mismo mediante el armazón móvil. A continuación se hace vacío entre la hoja y el molde obligando a la hoja a ceñirse perfectamente al contorno de dicho molde, una vez que la pieza se enfría se retira el molde.

6.7 Lecho fluidizado.

Las partículas de resina en forma de polvo se encuentran suspendidas mediante un colchón de aire y son cargadas eléctricamente. Por otro lado la pieza a recubrir se alimenta con la carga opuesta y se calienta. Después de que ha sido calentada la pieza se sumerge en la resina que se encuentra flotando. El material termoplástico, por efecto de la carga eléctrica y el calor, se adhiere a la pieza metálica y se va fundiendo en su superficie, generando un recubrimiento uniforme y muy delgado en la superficie de la pieza.

Tiene aplicaciones para:

- Escurreidores de Trastes
- Recubrimientos de Herramientas Mecánicas
- Recubrimiento de Placas de Metal que funcionan como Aisladores

6.8 Sinterizado.

Este proceso es especial, debido que el PVC no se formula como compuesto, son microsuspensiones, y no requiere de un estabilizador sino que solamente se emplean resinas de suspensión o pasta.

En este proceso las partículas de la resina se unen por fusión calórica en sus puntos de contacto, formando una lámina delgada de buena flexibilidad y de gran porosidad.

Este proceso se utiliza para producir separadores de baterías o acumuladores de automóviles.

6.9 Rotomoldeo.

Se montan los moldes fríos sobre los soportes respectivos de una plataforma giratoria. A continuación los moldes se llenan con la cantidad exacta de plastisol, empleando si así se desea una bomba dosificadora. Posteriormente, los moldes se cierran herméticamente y se introducen en un horno, que opera a base de gas, y a una temperatura de 200°C aproximadamente.⁽⁶⁹⁾

El calor y el movimiento rotacional de la plataforma en diversos sentidos o planos, permite una distribución uniforme del plastificante en la superficie interna del molde.

El tiempo para el curado del plastisol es de cinco minutos, después de los cuales los moldes se sacan del horno, se enfrían y se extraen las piezas ya moldeadas.

En este proceso es muy importante la propiedad de flujo del plastisol ya que de esta depende la uniformidad de las paredes del producto moldeados, en particular debe tenerse precaución cuando se fabrican pelotas porque el chorreo interno del plastisol puede ocasionar paredes deformes provocando el desbalance de la pelota. Cabe mencionar que para un buen rebote y resistencia en una pelota, y para evitar el exudado, esta se debe formular con un plastificante de tipo glicólico y el adipico.

Se recomienda mucho este proceso, ya que el moldeo de las piezas es múltiple, obteniéndose de esta forma una mayor producción.

6.10 Vaciado o colada.

Este proceso de moldeo se puede llevar a cabo por medio de dos métodos o procedimientos a saber:

a).- Consiste en calentar previamente el molde mismo que es llenado con plastisol e inmediatamente vaciado, de este modo el molde queda con un recubrimiento adherido. A continuación se somete a curado en un horno a la temperatura de 170— 180°C, y durante un tiempo de cinco minutos.

El espesor del artículo depende de la viscosidad del plastisol y del tiempo que este ha permanecido en el molde antes de ser vaciado.

b).- Esta forma consiste en llenar un molde frío con plastisol y después vaciarlo, de esta manera el molde ha quedado cubierto con una película del material, se continua calentando este con el primer recubrimiento y luego se vuelve a llenar y a vaciar inmediatamente. El resto del proceso es idéntico al primer método.

Este procedimiento se recomienda cuando se desea resaltar los detalles del molde y, es por eso que el primer llenado se hace en frío.

6.11. Inmersión.

Por este procedimiento se recubren objetos metálicos, con una capa uniforme de plastisol, obteniendo partículas de paredes delgadas.¹⁷³¹

Existen dos métodos diferentes, con el mismo principio:

6.11.1 En Caliente.

La pieza a recubrir se calienta, y se sumerge en el plastisol, acto seguido se le extrae y se enfría. Obteniéndose un recubrimiento de buen aspecto, tacto y buena resistencia al medio ambiente. El espesor del plastisol obtenido se controla por el grado de precalentamiento, (170-180°C), por el tiempo que el objeto permanece en el baño y, por la viscosidad del plastisol

Los productos tipo de esta técnica son los guantes y las parrillas para secado de loza

6.11.2 En Frío.

Los moldes fríos se sumergen en el plastisol, y por adherencia se forma una capa cuyo espesor, está en función de la viscosidad y densidad del líquido. A continuación se sacan los artículos recubiertos y se meten a un horno, a temperatura (150°C) controlada para su gelación.

Cuando se tienen escurrimientos en las orillas de los artículos, se debe invertir el artículo antes de que el recubrimiento se fije.

6.12 Aspersión.

Este proceso consiste en aplicar el plastisol por medio de equipos de aspersión, parecidos a los que se emplean en la aplicación de pinturas, con boquillas más grandes, a metales para su protección.

En las aplicaciones por aspersión se requiere que el plastisol tenga una baja dilatancia, y una viscosidad media de 7000 cp. aproximadamente. Si existe demasiada dilatancia, se provocará un gran esfuerzo cortante en la boquilla y ocasionará un acabado disparejo. También cuando se tiene una viscosidad alta se obtendrá un acabado disparejo y se reducirá el rendimiento de la producción.

El espesor del recubrimiento de plastisol se controla con pequeñas adiciones de cargas con alta absorción de aceite. Se pueden usar pequeñas cantidades de solventes para facilitar la aplicación por aspersión.

6.13 Recubrimiento por cuchillas.

Este proceso consiste en aplicar el plastisol sobre el soporte, papel o tela de diversas calidades, en seguida este soporte se pasa a través de un par de rodillos que regulan el espesor del plastisol, este espesor se puede regular también por cuchillas colocadas en el primer juego de rodillos, o cantidad de plastisol necesario para cubrir cada m² de soporte. Los primeros rodillos estarán calientes, para endurecer el plastisol, los siguientes serán grabadores para darles acabado y los primeros posteriores únicamente enfriadores.⁽⁷⁰⁾

Por este proceso se fabrican las vestiduras de los automóviles y pieles sintéticas (también son elaboradas por calandreo) para sectores de la industria como calzado y petaquera. Estos materiales son vinilos celulares o expandidos mismos que se obtienen agregando al plastisol un agente esponjante tal como la azodicarbonamida, la cual se descompone a 160°C, desprendiendo gas nitrógeno, formando así el vinilo celular ó espuma. Como un paso final para estos productos se les da un último recubrimiento con un plastisol normal con la finalidad de tapar las celdas que se formarán por el desprendimiento del nitrógeno.

Las propiedades que debe cubrir el plastisol para este proceso son:

- Viscosidad mínima: 50,000 cp.
- Alta resistencia a la abrasión

Existe otro procedimiento, mecánico, para obtener espumas de vinilo, el cual consiste en inyectar gas nitrógeno, directamente en la boquilla de la zona de compresión o en la zona de

descarga del extrusor, a la masa fundida, formando de esta manera pequeñas burbujas dentro del plastisol. Posteriormente a la espuma se le da el tratamiento normal de aplicación y horneado

Las espumas se producen para bajar costos, proporcionar una apariencia agradable, hacer ligero al producto y dar alta resistencia mecánica.

6.14. Aplicaciones del PVC.

6.14.1 Clasificación de la resina.

Después de que el PVC ha sido procesado, tiene una diversidad de usos y aplicaciones debido a sus múltiples propiedades. En la actualidad los fabricantes de resinas de PVC han clasificado el mercado de acuerdo a segmentos de aplicación, tomando en cuenta el proceso de fabricación, tipo de resina y los productos finales obtenidos. A continuación se muestra la estructura formada:⁽⁶⁹⁾⁽⁷⁵⁾⁽⁷⁶⁾⁽⁷⁷⁾

Segmentos de aplicación.

- Segmento rígido.
- Segmento flexible.
- Segmento emulsión.

1. PROCESO: SUSPENSIÓN Y MASA	
1.1 HOMOPOLÍMEROS	
A) Rígidos	B) Flexible
<ul style="list-style-type: none"> • Tubería • Botella • Perfil rígido • Película 	<ul style="list-style-type: none"> • Recubrimientos de tela • Película • Calzado • Cable y alambre • Perfiles flexibles y manguera • Plásticos • Misceláneos
1.2 COPOLÍMERO	
A) Rígidos	B) Flexibles
<ul style="list-style-type: none"> • Discos 	<ul style="list-style-type: none"> • Loseta vinílica

2. PROCESO DE EMULSIÓN	
2.1 HOMOPOLÍMERO Y COPOLÍMERO	
Tapicería y tela plástica	Pisos
Juguetes	Recubrimientos de metal
Plastilata	Misceláneos

6.14.2 Segmento rígido.

A)Tubería. Fabricada para conducción de agua potable, desagües y transportación de líquidos

B)Botellas. Para la producción de envases para aceites comestibles, shampoos y garrafones para agua purificada.

C)Película y lámina. Para la industria del empaque y como sustituto del carbón, sus aplicaciones son: Termoformado para "Blister Pack", para medicinas y galletas, tarjetas de crédito.

D)Discos. Para la fabricación de discos fonográficos en sus diversos tamaños.

E)Perfiles. Se producen principalmente: Marcos para ventanas, muebles para jardín, albercas, persianas, puertas integrales o plegadizas, muebles tipo ratán, cancelería.

6.14.3 Segmento flexible.

A)Calzado. Producción de zapatos: Tenis, de fantasía y los de todo plástico, suelas para zapatos.

B)Película. Fabricación de forros de carpetas, cortinas para baños, pañales desechables, cintas adhesivas, envolturas y empaque de alimentos.

C)Cable y alambre. Como recubrimiento de alambres y cables para conducción de energía eléctrica, de telefonía y clavijas para diversos aparatos.

D)Recubrimiento de tela. Se fabrican películas de PVC sobre telas para tapicería utilizadas en la industria automotriz, del vestido, zapatería, tapiz para paredes, petacas, portafolios y agendas.

E)Perfiles. Fabricados para la industria automotriz y de la construcción. También se producen mangueras para jardín, de riego, ventilación, conducción de aire comprimido y líquidos a presión.

F)Loseta. Producción de losetas para pisos.

G)Varios. Se producen piezas para torres de enfriamiento, rizadores para cabello, asientos para bicicleta, manubrios, piczas eléctricas, monofilamentos para escobas, cordón vinílico y tapas de licuadora.

6.14.4 Segmento emulsión.

A)Tela plástica. Fabricación de pieles sintéticas, petaquerías, lonas de camión, y manteles individuales

B)Plastisol. Elaboración de pelotas, muñecas, filtros de aire, carpetas sintéticas y conos de tránsito.

C)Plastilata. Elaboración de recubrimientos y Liners para las coronas de los envases de refrescos y tapas de frascos, son sustitutos del corcho y del cartón.

D)Varios. Fabricación de artículos de tamaño pequeños: Gomas de borrar, aplicaciones en pinturas e impermeabilizantes.

E)Inmersión. Guantes domésticos e industriales y recubrimiento de metales.

6.14.5 Aplicaciones de acuerdo al proceso de transformación.

A continuación se anotan las diversas aplicaciones del PVC de acuerdo al proceso de transformación a que es sujeto:

Resinas de suspensión y masa:

Extrusión:

- Recubrimientos de alambre y cable.
- Tuberías.
- Perfiles .
- Películas.

Inyección:

- Tenis, conexiones, tapas, manubrios.
- Piezas para aislamiento eléctrico.
- Juguetes.

Soplado:

- Botellas.
- Frascos.
- Garrafrones.

Compresión:

- Discos fonográficos.
- Tapetes.

Calandreado:

- Lámina rígida y flexible.
- Película rígida y flexible.
- Losetas para pisos.

Termoformado:

- Blister Pack.
- Skin pack.

Sinterización:

- Escurridores de trastes.
- Recubrimientos de herramientas y placas de metal.

*Resinas de emulsión:**Plastisoles.*

Rotomoldeo:

- Muñecas (cuerpos huecos).
- Juguetes.
- Pelotas.

Vaciados:

- Conos para señales de tránsito.
- Zapatos, maniqués.

Inmersión:

- Guantes domésticos.
- Recubrimiento de objetos metálicos Recubrimiento por cuchillas:
- Pieles sintéticas denominadas de vinil.

Espumado:

- Recubrimientos de plastisol.
- Espumados (pieles sintéticas).
- Perfiles.

Aspersión:

- Aplicaciones a metales para su protección.

7.- MEDIDAS AMBIENTALES PARA EL VCM Y PVC:

La producción de EDC y VCM es atacada por grupos ambientalistas ya que la consideran como creadora de gran cantidad de dioxinas y otros organocloruros tóxicos dentro del medio ambiente. Los reportes señalan un paso nuevo en la presión de las campañas de estos grupos acerca de la industria del cloro. A pesar de esto, estos admiten no conocer hasta ahora de fugas de muchas toxinas dentro del medio ambiente o posturas de amenaza a los seres humanos.⁽⁸³⁾

Las organizaciones demandan una investigación a la industria del VCM e identificar todas las descargas de dioxinas y otros organocloruros de estas plantas, y comunicarles a las comunidades locales próximas a estas plantas acerca del potencial de riesgo para la salud

La acumulación de residuos sólidos es un problema que tiene planteado la sociedad, y fundamentalmente los países desarrollados, creciente en importancia en razón a la disminución de espacios libres para rellenos sanitarios y fuertes presiones ecológicas. Dentro de estos desechos los plásticos tiene una importancia relevante como consecuencia de su baja densidad que los hace especialmente visibles.⁽⁹¹⁾

Las posibles vías de reutilización de los plásticos son varias y de muy diferente naturaleza, abarcan desde su incineración, con posible recuperación energética, hasta su transformación en productos más nobles, el denominado reciclado químico, tales como gas de síntesis, fracciones petrolíferas o, incluso, los propios monómeros de partida. La selección del procedimiento más adecuado para el reciclado de un determinado material no es fácil ni generalista, se deben contemplar aspectos tan diferentes como su composición, legislación medioambiental, subvenciones o ayudas de las autoridades gubernamentales o locales, proximidad de refinerías, densidad de población, precio de materias vírgenes, etc.⁽⁹¹⁾

7.1 Cambios en los procesos del VCM como resultado de las regulaciones del aire y el medio ambiente.

Los esfuerzos combinados por la necesidad de disminuir los costos y controlar la contaminación son causa de gran interés en integrar los complejos de cloruro de vinilo-hidrocarburos clorados, en donde los clorocarburos facilitan la utilización de los subproductos del VCM como alimentación y la planta de VCM acepta al cloruro de hidrógeno proveniente de las plantas de clorocarburos como alimentación parcial en la sección de oxiclорación. La integración del proceso y las facilidades de almacenamiento intermedio, más el manejo del cloro, puede resultar muy significativo en la economía y evitar muchos de los residuos disponiendo así los problemas para una fácil separación.⁽⁹⁴⁾

La disposición de los subproductos particularmente clorados provenientes de una gran escala de plantas de cloruro de vinilo, presentan un problema a los productores. Incluso los procesos para la producción del VCM partiendo de etileno y cloro han sido desarrollados para una selectividad de alto grado, la cantidad de subproductos se vuelve significativa en plantas de 500 a 1,000 ton/día las cuales son normalmente instaladas. Las plantas con esta capacidad producen tanto como 5,000 a 10,000 ton/año de subproductos; particularmente C₁'s seguidos de C₂'s clorados y variadas cantidades de cloruros indeseables de alto peso molecular contenidos en los polímeros y alquitranes.⁽⁹³⁾

Algunas compañías insisten en las ventajas de usar los subproductos del VCM como suplementos de alimentación en estos procesos de percloración para producir tetracloruro de carbono y percloroetileno.

La experiencia con varias alimentaciones incluyen la tecnología de procesamiento, purificación y recuperación de HCl industrial o grado ácido clorhídrico, así como HCl anhidro líquido y gaseoso.

Se han desarrollado trabajos centrados en la identificación de las fracciones de los subproductos del VCM más apropiados para usarse, métodos para recuperar estas fracciones y métodos para utilizarlos dentro de estos procesos de percloración.

Se enfatiza que no todos los subproductos en los procesos de VCM son apropiados como alimentación en la percloración, estudios experimentales y experiencias comerciales han establecido que más de dos terceras partes de estos subproductos, pueden ser recuperados como alimentación apropiada.

La aplicación de la integración del cloruro de vinilo-clorocarburos puede minimizar los problemas de la disposición de subproductos y mejorar las economías de ambos procesos, por la recuperación de equivalentes en materia prima de los subproductos utilizables en el VCM.⁽⁸⁰⁾

7.2 Procesos de control en una planta de VCM.

•Rendimiento de reacción

Para el rendimiento de la reacción de la cloración directa se espera que, el reactor sea operado por encima del 98% del rendimiento teórico de etileno y sobre el 95% de rendimiento teórico de cloro (recobrando el 98% de HCl en una unidad de incineración). Los subproductos producidos en el reactor de oxiclорación son eliminados. Así, el EDC no tiene que ser purificado antes de la pirólisis. Un beneficio adicional partiendo de la eliminación en el reactor de oxiclорación, es que las fugas de emisiones del etileno alimentado y el EDC producido en los sistemas son minimizadas.⁽⁷⁸⁾

•Operación con O₂ o aire.

En las tecnologías de oxiclорación actuales, la diferencia entre operar con aire u oxígeno requiere drásticamente diferentes condiciones de operación y procesos de control estratégicos. Sin embargo, el HCl de las secciones de oxidación y cloración directa para ésta tecnología son muy similares si el oxidante es aire u oxígeno. La planta puede ser diseñada para que esta pueda operar con aire, oxígeno o incluso con aire enriquecido con el mismo equipo. La elección del uso de aire u oxígeno para la oxidación del HCl a cloro puede ser evaluada sobre las bases caso por caso. La decisión depende de las regulaciones locales de emisiones y sobre todo lo económico.⁽⁸¹⁾

Un gran contenido de nitrógeno en la corriente de venteo proveniente de un proceso basado en el uso de aire (mayor al 90%), es aproximadamente 100 veces más grande que el de un proceso basado en oxígeno.

Cuando el oxidante es suministrado como oxígeno puro, el nitrógeno diluido en el venteo es eliminado, debido a esto la corriente de venteo se reduce y es más manejable. Así, los materiales problemáticos ambientalmente son más fácilmente contenidos y/o destruidos antes del venteo.

El tratamiento de una corriente pequeña de un proceso basado en oxígeno podrá ser de un costo menor. Las emisiones indeseables pueden ser reducidas a un nivel menor técnicamente factible, y que las corrientes de venteo puedan ser incineradas.⁽⁹⁴⁾

•Seguridad.

No debe haber contacto de hidrocarburos combustibles entre el aire o el oxígeno alimentados. Esta seguridad de riesgo en nuestros días sobre las tecnologías convencionales de una planta balanceada es considerada por la necesidad de tener mezclas de oxígeno e hidrocarburos en el equipo de proceso. La mayor ventaja de seguridad de ésta tecnología es la eliminación de la cloración química por oxidación, y sobre el propósito de dicha mezcla. El oxígeno entrante es usado solamente en la sección de oxidación del HCl donde el HCl reciclado es convertido a cloro.⁽⁸⁹⁾

•Instalación de EDC seco.

El EDC producido en el reactor de cloración directa puede ser directamente alimentado al horno de pirólisis del EDC sin depuramiento o purificación. Por lo tanto, no se introduce agua o no estará en contacto con una corriente orgánica. Esto elimina una gran fuente de problemas de operación. Además de que esto también reduce los problemas ambientales por la conducta de los contaminantes orgánicos residuales en agua.⁽⁷⁸⁾

•Generación de contaminantes anulados.

El agua de la sección de oxidación es generada por la vía de la reacción inorgánica Deacon. La eliminación de un componente orgánicamente suprimido en la agua residual requiere depuramiento. Como no hay transporte orgánico en el agua residual se genera continuamente, las fugas no orgánicas son generadas a partir de una instalación de tratamiento y no se requiere de equipo para controlar dichas emisiones.⁽⁷⁸⁾

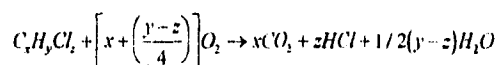
•Uso del HCl acuoso recuperado de la incineración.

Normalmente, con una instalación basada en oxígeno, puede usarse un incinerador para disponer de los venteos del proceso y las corrientes líquidas de los subproductos orgánicos clorados. Cuando el aire es utilizado como oxidante en la sección de oxidación del HCl, se utilizan generalmente dos incineradores, uno para los posibles venteos del proceso y otro para corrientes de venteo concentrado y subproductos líquidos. En cada caso, parte de la corriente acuosa libre de compuestos orgánicos, corriente subproducto de la sección de oxidación de HCl, puede ser usado como componente en el sistema depurador del incinerador para recuperar HCl. El HCl resultante de la solución acuosa puede ser reciclado a la sección de oxidación del HCl para recuperar cloro adicional y entonces incrementar la eficiencia del cloro por encima del 98%.⁽⁸⁹⁾

7.2.1 Reciclado de subproductos para líquidos clorados.

La European Vinyls Corp., ha desarrollado un proceso de reciclado en los procesos donde reaccionan los subproductos líquidos clorados con el oxígeno bajo presión para reducir HCl, el cual puede ser usado en los procesos que consuman HCl.

El residuo líquido clorado es introducido a un quemador especial donde este reacciona con oxígeno puro, bajo presión, de acuerdo con la siguiente reacción:⁽⁹⁰⁾



El calor de reacción es removido como vapor a 20 bar. El producto gaseoso del reactor es quemado con ácido clorhídrico acuoso. El gas proveniente del sistema de quemado es enfriado y deliberado a una presión de 6 a 8 atm. La composición típica del gas es aproximadamente 40% de HCl y 60% de CO₂ cuando se manejan los subproductos en una planta de VCM. El agua producida en la reacción es removida por medio de purga a cantidades pequeñas de HCl acuoso para usarla en la planta o para su neutralización y disposición. El proceso provee un tiempo de residencia largo a temperaturas altas, las cuales originan niveles de dioxinas abajo de 0.1 ng/m³ en la producción de gases.

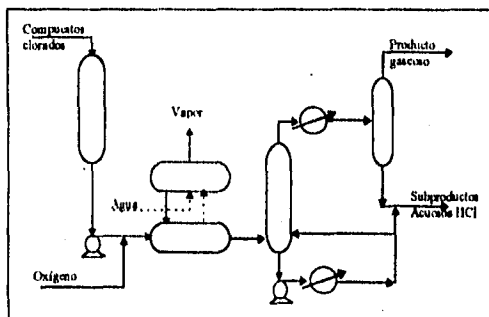


Figura 7.1: Proceso para reciclado de subproductos clorados.

Arriba del 90% del contenido del cloro en la alimentación puede ser recuperado como HCl gaseoso, con un costo de capital bajo y sin cargos de costo de absorción, depuración, secado y compresión asociados con la incineración convencional. Por encima del 90% del calor de combustión es recuperado como vapor. Usualmente no se requiere de combustible auxiliar. La presión de la corriente producida de gas y la composición son apropiados para alimentarlos directamente en la mayoría de los procesos de oxiclación que no tienen otro tratamiento.

7.2.2 Proceso económico de Stauffer.

Stauffer describe el uso de una zona de vaporización para producir un alquitrán libre de vapor originado de una corriente de alimentación líquida comprimiendo dicloroetano y las impurezas parcialmente cloradas de alto punto de ebullición de la columna final de purificación del EDC en los procesos de VCM. Este alquitrán libre de vapor es alimentado a una zona de

fraccionamiento equipada con un reboiler y un condensador de reflujo, obteniendo como resultado un producto alto en EDC para ser retornado al proceso de VCM, más una fracción baja compresible con un alto contenido de 1,1,2-tricloroetano, el cual con un tratamiento posterior, es apropiado para su uso como alimentación en los procesos de percloración.⁽⁸⁰⁾

7.3 Incineración del VCM.

Los incineradores de gas de venteo son diseñados para manejar cargas máximas anticipadas de las corrientes de este gas. La combustión del material en los incineradores se lleva a cabo a una temperatura aproximada de 1315°C (2400°F) con un diseño de separación de 99.99%. El gas acumulado es monitoreado constantemente para asegurar un contenido menor a 5 p.p.m. de VCM.

El cloruro de hidrógeno gaseoso es uno de los subproductos de la combustión del VCM entre otros hidrocarburos clorados en los gases de venteo. Este material es removido del incinerador por absorción con agua en una torre de absorción para producir ácido muriático. Dependiendo de las condiciones del mercado, este ácido puede ser vendido o neutralizado. Para asegurar una eliminación completa de HCl y cloro del incinerador, los residuos del gas en la torre de absorción son depurados con solución cáustica.⁽⁹³⁾

Un factor en el diseño y operación del sistema de incineración es mantener al 100% el factor corriente. Debido a las altas temperaturas en el incinerador, se requieren de sistemas de control y paros ordenados. También, debido a las altas temperaturas los materiales de combustión son más corrosivos, requiriendo de un mantenimiento sustancial a largo tiempo. Para proveer al 100% el factor de corriente, se incluyen un número de características en el diseño y operación del incinerador. Algunas de estas características incluyen:⁽⁹⁴⁾

1.- Un incinerador de gas de venteo de relevo. Los dos incineradores son instalados tal que uno pueda ser el relevo del otro durante un paro por mantenimiento. También el incinerador de relevo es normalmente detenido en caso de mal funcionamiento del equipo.

2.- Controles más elaborados, instrumentación y sistemas de respaldo para asegurar la continuidad del incinerador y se mantenga en condiciones de operación (especialmente el flujo de gas de venteo) algunos de estos incluyen analizadores de flujo de oxígeno los cuales son colocados en el sistema de control del aire de combustión.

3.- Máxima comunicación para el operador del incinerador de las unidades de proceso de las cuales se origina el gas de venteo. El operador no tiene un control directo en el volumen o composición de la corriente del gas de venteo alimentado al incinerador, sin embargo es crítico que el operador del incinerador esté al tanto de flujos inusuales de los gases de venteo. Además de los medidores de presión es necesario que existan alarmas.

La incineración y los sistemas de recuperación de HCl son altos en capital y en costos de operación, sin embargo son generalmente justificables como una necesidad de abatimiento a la contaminación.

7.4 Balance ecológico y análisis del ciclo de vida del PVC.

Estos dos conceptos permiten afrontar de una forma lógica y racional el problema planteado por los desechos de la sociedad de consumo por los plásticos. El impacto medioambiental de un determinado bien debe plantearse desde una perspectiva global, desde que nace el plástico hasta que muere, teniendo en cuenta su contribución ecológica (Ecobalance) durante el transcurso de toda su vida. La siguiente figura representa de una forma esquemática las diferentes etapas que integran el ciclo de vida para el PVC, incluyendo las posibles vías de reciclado.⁽⁹¹⁾

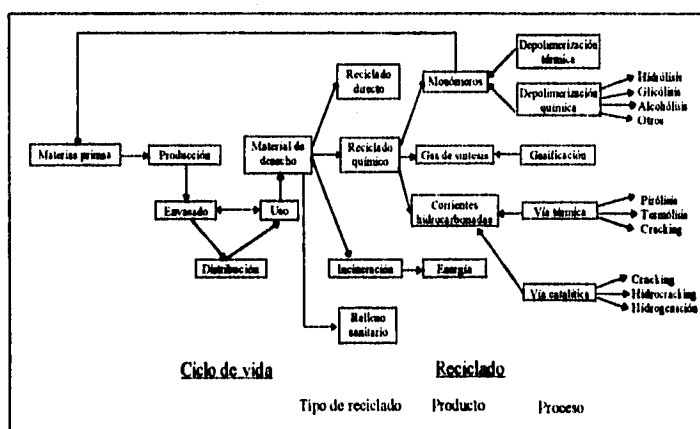


Figura 7.2: Ciclo de vida y reciclado para el PVC.

Los métodos utilizados para realizar esas auditorías medioambientales están bien contrastados y establecidos. La primera fase en el análisis del ciclo de vida de PVC consiste en definir su sistema de producción, considerando todas las operaciones que lo integran encerradas en una caja hermética que marca sus límites y los separa del medio ambiente que actúa como suministrador de todas las entradas y receptor de todas las salidas del sistema. En la siguiente fase se cuantifican los flujos de materia y energía a lo largo de sus límites.

El análisis del ciclo de vida genera una serie de informaciones (consumos de materias primas, agua, energía, emisiones de agentes contaminantes, etc.) que se pueden utilizar con diferentes objetivos tales como la selección de materias primas o procesos de fabricación óptimos para un determinado producto o para la selección, entre las diferentes opciones, del sistema de manejo o reciclado idóneo para los residuos generados.

Esta forma global de analizar el problema, frente a la anterior idea de prestar atención simplemente al destino de los materiales de desecho, muestra en muchos casos, que el PVC es más favorable que otros materiales (acero, vidrio, papel) utilizados para los mismos fines. Sin embargo hay que hacer notar que las aplicaciones del PVC en el área de empaque de alimentos en la actualidad tiende a disminuir; debido principalmente a que se le considera como un producto de vida útil corta y consecuentemente contaminante; por el contrario las aplicaciones del PVC en la

industria de la construcción están en aumento, ya que en este rubro el PVC tiene una vida útil larga.^{(81),(100)}

Por el momento, la principal dificultad para realizar este tipo de análisis reside en la escasez de información. Para soslayar este inconveniente la Asociación de Fabricantes de Plásticos en Europa (APME), autentico empujador y motor de la idea de los análisis de ciclo de vida, tiene prevista la publicación de una serie de datos relativos al ecobalance de los principales termoplásticos. El objetivo es tabular los consumos energéticos y de materia prima, así como los residuos generados en la fabricación de un kilogramo de polímero granulado.⁽⁹¹⁾

Recientemente, la asociación de fabricantes de materiales plásticos realizó un ecobalance para el análisis del ciclo de vida para cada tipo de plástico. Mientras se mostraron los beneficios para todos los plásticos, el PVC fue el mejor partiendo de un planteamiento que se basó en los hechos.⁽¹⁰¹⁾

7.5 Factores que afectan al reciclado del PVC.

La vida de un plástico no es infinita. Por mucho que se alargue su existencia mediante el reciclado su destino final es la incineración o el relleno sanitario. En algunos casos únicamente el reciclado químico permite una pseudo-inmortalidad, especialmente en la depolimerización con generación del monómero de partida.⁽⁹¹⁾

El tipo de tratamiento que se da a los residuos viene determinado por una serie de factores de muy distinta naturaleza, en pocos casos tecnológicos, y entre los que habría que destacar la disponibilidad de terrenos aptos para su uso como rellenos sanitarios controlados, legislación medioambiental, apoyos de autoridades gubernamentales, regionales y locales, etc. El reciclado químico hoy prácticamente inexistente, se desarrollará en los próximos años de una forma importante. Las unidades de incineración de residuos con generación de calor o electricidad son un valioso medio de explotar el alto contenido energético del plástico, con poder calorífico intermedio entre el petróleo y el carbón.

Las presiones sociales, a través de las reglamentaciones políticas en materia de medio ambiente, son un factor decisivo en el futuro del reciclado de PVC.

En el sector automotriz se tiene contemplado que para 1996, los nuevos modelos de automóviles habrán de utilizar en su fabricación un 20 % de plásticos reciclados. Para el año 200 este porcentaje será del 50%.

De especial importancia en la economía del reciclado del PVC, son los problemas logísticos relacionados con la recogida y transporte de los residuos. La facilidad para su separación será función directa de la complejidad en la composición de los residuos. Esta es una de las razones por la que en el sector automotriz, se tiende a utilizar cada vez menos variedad de componentes plásticos, aunque en mayor cantidad en la fabricación de los vehículos.

Así las cosas, no es de extrañar que las compañías no aborden el reciclado de forma individual e independiente, sino a través de proyectos comunes y dentro de organizaciones a nivel nacional.

El PVC generalmente no es considerado un material peligroso. Sin embargo, bajo un reglamento propuesto por la Environmental Protection Agency (EPA), el material puede ser clasificado como peligroso cuando este se vuelve residuo. Este medio puede aumentar considerablemente los costos disponibles para los productores de la resina de PVC y sus usuarios.

La reglamentación definió al residuo como peligroso cuando una de 38 sustancias orgánicas (más 14 sustancias listadas corrientemente) fue detectable en cantidades arriba de los niveles aceptables usando un procedimiento de extracción nuevo, conocido como procedimiento de características tóxicas. Una de estas sustancias es el VCM, y esta tiene un nivel umbral de 0.05 mg/lit o una concentración de 50 000 p.p.m.⁽⁹⁸⁾

El residuo de PVC incluye astillas de resina, depósitos de suelo, residuos de limpiadores para equipo, desechos o materias primas y productos obsoletos. Sin embargo los productos de PVC no se deben dejar de producir, proponen observadores, ya que el VCM residual contenido puede ser tratado durante el procesamiento.

El agua residual puede ser otro factor en el incremento del costo para los productores de PVC.

Las regulaciones también incrementan los costos de pruebas. El procedimiento involucra la reducción de tamaño en la partícula del material y la exposición de la muestra durante 18 horas en un recipiente extractor; cuando analizan el extracto se utiliza cromatografía de gases.

Por otra parte, concierne a los residuos de PVC que son colocados en rellenos sanitarios y la posibilidad que el VCM proveniente del plástico puede contaminar las aguas subterráneas. El nivel máximo de contaminación propuesto para el VCM bajo el acta de seguridad del agua para beber, es para una concentración de 1000 p.p.m.⁽⁹⁹⁾

En Tokio se celebró la tercera conferencia de la industria mundial del PVC, con la asistencia de 90 especialistas procedentes de 12 países de la industria del vinilo.⁽¹⁰⁰⁾

En este contexto se hizo pública una declaración conjunta que fue ratificada por el Instituto del Vinilo en representación de los Estados Unidos, el Consejo Europeo de Fabricantes de Vinilo y la Asociación de PVC de Japón.

Los participantes analizaron los avances obtenidos en las tecnologías de reciclado del PVC y acordaron mantener el intercambio de información sobre los diferentes tipos de reciclado (mecánico, químico y térmico). El reciclado térmico permite recuperar energía mediante el cracking térmico del PVC contenido en los residuos.

Por otro lado se acordó identificar esfuerzos en el desarrollo de la tecnología necesaria para que, en los próximos 25 años, el PVC pueda afrontar con éxito las demandas en áreas como el hogar, transporte o sistemas de información.

Además, se puso de manifiesto la necesidad de crear un centro de información global sobre todos los aspectos relacionados con la producción, reciclado y desecho del PVC.

7.6 Opciones de tratamiento para los desechos del PVC.

• Sin que se considere la estructura de la corriente del residuo sólido, se puede establecer una jerarquía de opciones en un orden decreciente en su aceptabilidad ambiental, la opción más aceptable se enlista primero y así consecutivamente.⁽⁹⁹⁾

- 1.Reducción de la fuente/ productos prohibidos.
- 2.Reuso de envases o contenedores de envío.
- 3.Reciclado
- 4.Incineración con fuentes de recuperación.
- 5.Relleno sanitario.

Obviamente, con los problemas existentes en el contorno, la opción final no es realmente una opción. Pero es el último recurso cuando los demás fracasan.

7.6.1 Reducción de la fuente / Productos prohibidos y reuso de envases.

La reducción de la fuente involucra la eliminación del uso de un material dado para que no se vuelva a lo largo en componente de la corriente residual. Si embargo, si un material es reemplazado simplemente por otro, este no es un beneficio real, ya que puede ser solo un beneficio eventual, pero por lo regular esta es una ventaja cuestionable si el material de reposición es biodegradable. La biodegradabilidad puede causar contaminación bacteriana o por hongos contenidos en el empaque, la producción de materiales tóxicos dentro de las aguas subterráneas.

La reducción de fuente no tiene valor alguno cuando la aplicación de un producto es relativamente permanente. Por ejemplo los tubos de PVC o vías vinílicas, las cuales necesitaran al final ser reemplazadas por otras iguales, y no son realmente candidatas para dicha reducción. El reuso es una tecnología vieja; el retorno de envases se aplica desde 1970. Asumiendo que el recipiente puede ser propiamente lavado así como evitar la contaminación del producto, esta es una ventaja medible para su reuso. Últimamente, los recipientes que a la larga no sean adecuados, estos podrán ser estropeados, rotos o agujereados. Esto deberá estar dispuesto de alguna manera satisfactoria ambientalmente o ser reciclados. Por lo tanto, el reuso (junto con el reciclado) puede ser reconocido como un encubridor temporal y no una solución al problema de residuos sólidos. Al igual que la reducción de la fuente, el reuso está limitado a aplicaciones no permanentes, como envases o contenedores de envío.

7.6.2 Reciclado de plásticos vinílicos.

La recuperación de materiales de las corrientes de residuos sólidos tiene muchas ventajas. No solamente se reduce la cantidad de desechos, también se conservan materiales y salva recursos naturales. El reciclado de ciertos materiales está bien establecido. La situación del material plástico es más compleja; porque de un gran número de termoplásticos diferentes usados en envases, la recuperación de plásticos individuales se vuelve totalmente dificultosa al menos que el contenedor pueda ser identificado. Esta tarea puede facilitarse con un sistema de codificación de

envases. Cuando un plástico individual puede ser recuperado explícitamente, este puede convertirse en un producto con una vida expectativamente larga.

Debido a que los contenedores de PVC son usados en una infinidad de aplicaciones, cadenas de aceites de cocina, shampoo para bebé, productos automotrices, son necesarios esfuerzos para separar tales contenedores o recipientes de otros plásticos de los depósitos caseros. A continuación se muestra un esquema de separación de dichos recipientes

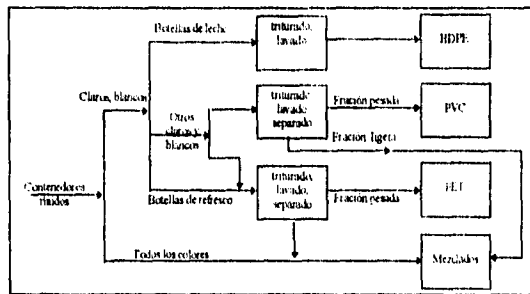


Figura 7.3: Flujo esquemático para la separación de contenedores plásticos.

El PVC separado es agrupado y lavado; el material resultante es de un tamaño apropiado para un subsecuente uso en la manufactura de drenajes o tubería de alcantarilla.

Como el componente PVC grado botella tiene un impacto excepcional y características de buen flujo, este puede ser moldeado dentro de tubos apropiados o extruido dentro de un cubrimiento termoformable. Estos son reciclajes de uso ideal porque un producto puede ser removido de la corriente residual y convertido a producto con una vida larga.

Los paquetes tradicionales "blister", hechos de carbón y PVC, son difíciles de reciclar y son considerados cada vez más problemáticos. Hoechst, por su parte, trabaja junto con IBM para crear una máquina desfibadora la cual se situará junto a las cajas registradoras de un supermercado así que los consumidores podrán disponer de estos empaques sin la necesidad de solicitarlos (hechos solamente de PVC) El material desfibrado puede ser recolectado y reciclado.

El material regenerado podrá ser usado por el futuro respaldo de las láminas de revestimiento para el piso (loseta).¹¹⁰⁰⁾

Se han unido esfuerzos para optimizar la operación de máquinas procesadoras en el reciclaje de PVC. Los trabajos realizados se enfocan en la optimización de las condiciones de operación usando desechos y determinar el rango de las propiedades físicas que pueden esperarse de la variedad de las composiciones; el mayor reto de estos trabajos es el de desarrollar mercados para los productos fabricados de estos materiales reciclados. Tales productos pueden ser: vallas, cajas de arena, accesorios para campos de juegos, etc. Otras aplicaciones potenciales son: diques, barreras costeras a lo largo de los muelles, bancas para parque, barreras terrestres, barreras de divulgación por las autopistas, señales de calle y para la arquitectura paisajista. Es necesario el desarrollo de un programa para un mayor mercado para asegurar los sucesos de los productos plásticos.

Un reporte de los Estados Unidos muestra que la demanda de los plásticos reciclados crece más rápidamente que los productos de material virgen.

Esto es atribuido a la gran demanda por los materiales de reuso, legislaciones cada vez más fuertes para alentar el uso de polímeros reciclados en empaques y el mejoramiento en tecnologías de reciclado. Con esto se tiene esquemas de recolección de residuos plásticos, haciendo esto más común para el consumidor a preseleccionar residuos y distribuirlos a puntos de recolección reconocidos.

7.6.3 Reciclado químico.

Entre las diferentes opciones para el reciclado de los residuos del PVC, el químico gana terreno día a día. Estos tratamientos conducen a productos tal como el monómero de partida, gas de síntesis y corrientes hidrocarbonadas, mediante la aplicación de procesos de depolimerización, gasificación y otros tradicionales de la refinación, tanto térmicos como catalíticos.

Tecnológicamente, el desarrollo del reciclado químico de polímeros parece estar bien encaminado para un desarrollo completo. Bajo condiciones económicas apropiadas, estos esquemas se observan potencialmente viables.⁽⁹¹⁾

• *Depolimerización.*

La reconversión directa al monómero de partida del polímero, puede así ser de nuevo polimerizado regenerando al polímero virgen. El éxito de este tipo de tratamiento depende, en gran manera, de la disponibilidad de una materia prima bien definida a través de un buen sistema de recolección y limpieza y de los costos de reprocesado del polímero.⁽⁹¹⁾

La depolimerización química se efectúa fundamentalmente a través de reacciones de hidrólisis, alcoholisis o glicólisis.

• *Gasificación.*

En la gasificación tiene lugar la oxidación parcial de los hidrocarburos que produce gas de síntesis (mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno) que puede utilizarse como combustible para la generación de electricidad, materia prima para la fabricación de metano, o alcoholes o incluso como agente reductor para la producción de acero en altos hornos. Presenta la ventaja de poder admitir como alimentación toda la corriente de residuos municipales, sin necesidad de separar previamente los plásticos.⁽⁹¹⁾

• *Reciclado con generación de fracciones hidrocarbonadas.*

Las tecnologías empleadas en la industria de la refinación para transformar fracciones petrolíferas de alto peso molecular en otras más ligeras son una alternativa válida para el reciclado de los materiales plásticos incluyendo al PVC.

Una de las posibles clasificaciones de la gran variedad de procesos utilizables atiende al uso, o no, de agentes catalíticos. Los procesos meramente térmicos, que no emplean catalizador, tales como el cracking térmico, la pirólisis y la termólisis, se llevan a cabo, con o sin adición de oxígeno, a temperaturas de operación entre 400-800 °C, bajo presión reducida o en atmósfera inerte, generalmente en un lecho fluidizado de arena. Los hidrocarburos producidos pueden ser

tratados en refinería o utilizados como combustibles. Como el plástico condensado entra en contacto con la arena caliente, este se fusiona y se rompe químicamente, originando hidrocarburos de bajo peso molecular. Esta mezcla de bajo peso molecular es drenada como un líquido y almacenada.⁽⁹¹⁾⁽¹⁰²⁾

Algo del vapor remanente, que contiene hidrocarburos de bajo peso molecular, es comprimido, recalentado y retornado para el lecho fluido. Parte del gas es utilizado como combustible.

Este proceso está dando buenos resultados llevando a cabo el rompimiento de muchos tipos de polímeros y mezclas para pesos moleculares de 300-500. Una planta piloto maneja 20 Kg./hr de residuos de plástico mezclado y es prometedora la instalación de plantas comerciales para su operación para 1997.

Los procesos manejan una mezcla de polímeros residuales que consta del 80% de poliolefinas, 15% de poliestireno, 3% de PET y 2% de PVC.

La mezcla áspera que es colocada dentro del sistema, rinde una excelente alimentación con un contenido de cloro aproximado a 5 p.p.m, ideal para el cracking y la refinación.

El producto es un líquido, el cual puede ser transportado con relativa facilidad, ofreciendo una tecnología simple y flexible.⁽¹⁰²⁾

En las llamadas tecnologías para PVC granulado este debe ser quemado en un horno rotatorio con polvo de carbón, arena y adición de aire, a una temperatura de 1200°C (la función de la arena es ceñir los residuos orgánicos en forma de escoria). El HCl formado es separado del flujo de gas y alimentado dentro de una planta de oxiclación para producir dicloroetano.

Para el aprovechamiento de los residuos plásticos también se pueden utilizar procesos catalíticos de refinado tales como el cracking, hidrocracking o la hidrogenación. Los tratamientos en presencia de hidrógeno son, por el momento los que parecen más desarrollados.

En los procesos de cracking o hidrocracking catalítico, la transformación de los residuos tiene lugar en presencia de zeolitas, aluminosilicatos o catalizadores superácidos, originando como productos fracciones de hidrocarburos de diferente composición y uso: C₄-C₇ para gasolina, C₈-C₁₆ para lubricantes sintéticos u oligómeros que se pueden emplear como depresores del punto de congelación o mejoradores del índice de viscosidad de aceites lubricantes.

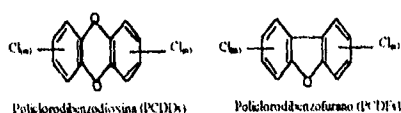
El proceso Kurata desarrollado a escala piloto y basado en el cracking catalítico en presencia de un catalizador polimetálico, permite tratar mezclas de polímeros con contenidos en PVC de hasta un 20% originando como producto principal un aceite hidrocarbonado con menos de 100 p.p.m. de cloro. La reacción tiene lugar a baja temperatura (200- 250 °C), presión atmosférica y en ausencia de oxígeno para evitar la formación de dioxinas.⁽⁷⁸⁾

7.6.4 Incineración.

Las acciones correctivas o de limpieza son restringidas para sitios abandonados. La EPA puede requerir acciones correctivas para sitios que están todavía en operación. Una salida es la relacionada con la incineración para consumir el residuo de PVC. En respuesta al reclamo de que la incineración de PVC en residuos municipales puede producir dioxinas, varios interlocutores aprueban que el PVC no causa la formación de dichas dioxinas cuando es quemado. El Vinyl Institute reporta que, por medio de la conducción de un estudio usando un incinerador comercial, no indica que el PVC afecte con emisiones de dioxina.

Durante la celebración de una jornada científica "El cloro y la vida", se afirmó que el PVC no puede ser incluido entre los productos con riesgo por su contribución a la generación de dioxinas. Se dio cuenta de la existencia de más de dos centenares de tipos de dioxinas, entre ellas solo algunas presentan un claro carácter tóxico. Existen diversos productos que contribuyen a la aparición de dioxinas perjudiciales para el hombre pero se descartó al PVC.⁽⁹⁹⁾

La incineración es aplicada a las sustancias orgánicas, ya sean de origen natural o sintético que pueden ser combustionadas, produciendo CO_2 , CO , H_2O y otros subproductos gaseosos. Se aplica también al PVC por sus altos contenidos de cloro, generalmente retardantes a la flama cuando combustionan, originando la formación de cloruro de hidrógeno. La incineración de PVC parece una opción viable para el manejo de residuos sólidos, pero los ecologistas han levantado cuestiones considerables a cerca de la seguridad sobre este proceso. Un gran número de estas discusiones son cuestionables por una investigación errónea, basadas en que el PVC como residuo sólido origina la producción de Policlorodibenzodioxinas (PCDDs) y Policlorodibenzofuranos (PCDFs), los cuales son considerados por contener cantidades tóxicas y materiales cancerígenos para el hombre. Pero como se mencionó anteriormente el PVC no contribuye a la formación de dioxinas.⁽⁹⁹⁾



Un estudio realizado en la incineración del PVC mostró que los niveles de PCDDs y PCDFs son relativamente bajos indicando que la formación de estos dos compuestos puede ocurrir en el boiler.⁽⁹⁹⁾

Otra conclusión en el estudio fue que las temperaturas de operación del incinerador afectan significativamente los niveles de PCDDs y PCDFs, siendo más conveniente utilizar temperaturas de operación altas.

Lo más importante es la conclusión de que esto no es evidencia de que las cantidades de PVC en los residuos afecten los niveles de las dioxinas.

Los incineradores diseñados actualmente están equipados con un sistema de depuración que remueve más del 90% del HCl generado por la combustión del PVC. El PVC no es una gran fuente de cloro y por lo tanto de cloruro de hidrógeno de los residuos sólidos. Otros materiales tales como el papel, materia vegetal y sal, cuentan con el 50-75% del cloro en los residuos sólidos y generan más de cloruro de hidrógeno.

7.6.5 Lechos de carbón activado.

Considerando todos los factores, un sistema de adsorción de carbón en el cual puede ser recuperada una gran cantidad de VCM, puede ser rentable por sí mismo en aproximadamente tres años.

Un sistema de control de costo efectivo para emisiones de VCM en una planta de PVC debe tomar en cuenta las variables del grado de flujo - las emisiones se originan en las purgas de VCM almacenado: de recipientes de traslado, carros tanques de carga y descarga, o de reactores de polimerización del VCM.⁽⁹³⁾

La tabla siguiente muestra los parámetros de diseño, los cuales son importantes en los sistemas de control de VCM.

PARÁMETROS DE DISEÑO PARA SISTEMAS DE CONTROL DE VCM	
Grado de flujo consumido	50 a 500 scf/m
Composición consumida	100 a 200 lb./hr de VCM en nitrógeno
Temperatura de entrada	90°F
Servicio	24 hr/día continuas, 6,000 hr anualmente
Concentración del efluente	< 5 p.p.m. de VCM en nitrógeno
Producto recobrado	> 90% de VCM como vapor

El sistema debe de estar sobre línea continua, 24 hr/día, tomando en cuenta el límite de emisiones establecido por la EPA de 5 p.p.m. El sistema también debe ser capaz de retornar a los procesos de operación más del 90% de VCM como un vapor para ser recomprimido y reutilizado; debe estar listo para recuperar el VCM en presencia de impurezas conocidas, tales como cloruro de metilo y etilo. En plantas de copolímeros, el sistema también debe tolerar concentraciones de monómero de acetato de vinilo en niveles de 8 Kg./hr o menores.

Este debe reconocer que la adsorción de carbón activado puede lograr el control y la recuperación de VCM para plantas de PVC. Sin embargo, existen dos obstáculos tecnológicos para los sistemas disponibles:⁽⁹³⁾

1.- La regeneración de los lechos de carbón por vapor resultante del contacto de VCM con el condensado. Si se usa la regeneración con vapor, las regulaciones de la EPA sobre este efluente contaminado, pueden no ser detectadas.

2.- Los lechos simples horizontales de carbón activado pueden no controlar el VCM a bajo de 5 p.p.m. cuando las concentraciones de nitrógeno en VCM son de 3-30%, como se encuentra en las plantas típicas de PVC.

Se desarrolló un sistema altamente sofisticado para enfrentar estos criterios, el cual emplea lechos de carbón activado radial múltiple en un tanque sencillo, con regeneración por vacío y calentamiento indirecto del lecho. Por el uso de vacío y calentamiento indirecto, no hay contaminación en el vapor condensado con VCM. El uso de un lecho radial multipasos, controla más del 99.9% de las emisiones del VCM.

A causa del avanzado índole del sistema, el paquete de ingeniería desarrolló unidades montadas en patines que pueden ser construidos para reunir las necesidades de los productores de PVC para lograr automatizar los controles de emisiones con una alta fiabilidad.

Las pruebas en una unidad piloto usan lechos múltiples de carbón para un control efectivo de emisiones sobre un 99.9% y menores que 5 p.p.m. en el escape.

Las unidades completas muestran un desempeño equivalente recuperando grandes cantidades de VCM para reutilizarlo en el proceso de manufactura de PVC y cumpliendo con los límites de emisiones.

Las grandes cantidades de VCM en la purga gaseosa proveniente de la planta de PVC hace del uso de la adsorción de carbón para el control de emisión/recuperación de VCM, algo muy atractivo.

7.7 Sistema de codificación para envases plásticos.

Este sistema ayuda a identificar en los envases, botellas, contenedores y recipientes el tipo de plástico usado para su fabricación.

El sistema basado en una simbología simple permite a los seleccionadores durante el proceso de recolección y reciclaje, identificar y separar los diferentes productos. Se compone de tres flechas que forman un triángulo con un número en el centro y letras en la base.

Con base a investigaciones realizadas por la industria del reciclaje en otros países, se ha encontrado que el símbolo propuesto es simple y fácil de distinguir de otras marcas tradicionalmente colocadas en los envases por sus fabricantes.⁽⁷⁹⁾

El triángulo de flechas (símbolo universal del reciclaje) fue adoptado para aislar o distinguir el código numérico de otras marcas en el envase. El número y las letras indican la resina usada para la fabricación del envase, según la siguiente precisión:

- 1.PET (Polietilen tereftalato)
- 2.PEAD (Polietileno de alta densidad)
- 3.PVC (Policloruro de vinilo)
- 4.PEBD (Polietileno de baja densidad)
- 5.PP (Polipropileno)
- 6.PS (Poliestireno)
- 7.Otros

El código es moldeado mediante un inserto o grabado en el fondo, o lo más cerca de éste, de la botella o del envase, según lo permita la geometría del artículo. El tamaño mínimo recomendado es de 2.5 cm (1 pulgada) para lograr su rápido reconocimiento. Los envases con bases pequeñas pueden llevar el símbolo en un tamaño proporcional.

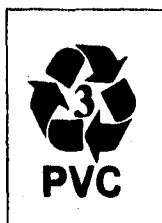


Figura 7.4: Código de identificación para envases de PVC.

De acuerdo con la experiencia de otros países, la meta es que los fabricantes de productos plásticos decidan voluntariamente utilizar el sistema a corto plazo:

Artículos nuevos: colocar el código en todos los moldes.

Moldes existentes: en 6 meses el 30% , en 12 meses la totalidad.

Si un envase es fabricado en un nuevo modelo y con resinas diferentes a las tradicionalmente empleadas, es responsabilidad del transformador o productor de los envases cambiar el código para identificar la materia prima usada. También, corresponde al productor utilizar el código adecuado según la resina con que se elabore el envase.

El procedimiento de insertos en los moldes permite un fácil cambio de los códigos, de acuerdo con el tipo de resina utilizada.

El código indica únicamente la resina de que está hecho el envase y no tiene relación alguna con el tamaño contenido o apariencia del mismo.

7.8 Volumen de desperdicios de PVC.

Es muy difundido que los envases vinílicos contribuyen significativamente a los residuos municipales. En realidad los plásticos representan solamente el 7-8% de estos residuos y el PVC representa menos del 10 % de esta cantidad (aproximadamente 0.5% de todos los desechos). Los reportes muestran que las botellas y las películas de PVC tienen en conjunto un mejor cumplimiento ambiental que el vidrio y el papel.⁽⁷⁹⁾⁽¹⁰¹⁾

Debido a que el consumo de plásticos está orientado en México principalmente al sector de envase ocupando este el 47%, el cual a su vez tiene un periodo de utilización muy corto de menos de un año, en la actualidad en él se centran los mayores problemas.

En México, como en otras partes del mundo, la principal fuente de desechos plásticos son las familias aportando el 70%, en segundo lugar tenemos a las industrias con un 20% y finalmente a los comercios e instituciones con el 10% dando un total de 625,000 ton.

Analizando el consumo total de plásticos, que es de 1,270,000 ton. se puede observar que el 49% de este se convierte en basura, quedando en vida útil el 51% en aplicaciones de sectores como el de la construcción, eléctrico-electrónico, muebles, automotriz.

En el año de 1990 únicamente se registró un reciclaje de materiales plásticos en general de 145,000 ton. que equivale al 11% del consumo total y cuyas fuentes principalmente provienen de los propios transformadores de plásticos.

En general, los desperdicios plásticos están básicamente formados por polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, PVC, polipropileno, poliestireno y PET.

A continuación se presenta un análisis de generación y recuperación de desperdicios de PVC.⁽⁷⁹⁾

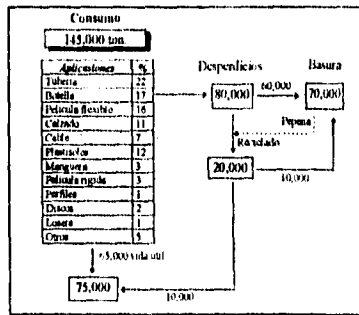


Figura 7.5: Análisis de generación y recuperación del PVC.

7.9 Emisiones atmosféricas en el área de trabajo.

En 1974 se implantaron regulaciones limitando la exposición del trabajador en la manufactura del PVC. Los productores implementaron varios procesos de refinado encaminados a la reducción de las emisiones de VCM. Las emisiones del lavado en el reactor fueron reducidas por el desarrollo de equipo con lanzamiento de agua que operaba en un reactor cerrado y con tratamiento químico para reducir el ensuciamiento del reactor.

En 1975, la EPA declaró al VCM como un peligro en la contaminación del aire y propuso una emisión estándar en 1976, limitando la concentración de VCM en la resina. Los productores desarrollaron procesos de depuración para disminuir las emisiones de VCM y reducir las fugas. El VCM removido por depuración con vapor requirió que la resina fuera altamente porosa.⁽⁹⁴⁾

Se realizó un estudio preliminar para investigar el reporte de que algunos obreros en la manufactura del PVC tienen bajos valores anormales de la capacidad difusiva por monóxido de carbono (T_1CO). Se estudiaron 265 empleados, junto con 219 hombres de mano de obra de una fundidora cercana. Se midió a cada uno el T_1CO y se obtuvo previamente el historial de fumadores y una historia detallada de la ocupación de cada trabajador. La distribución estandarizada de los resultados de todas las personas analizadas fueron simétricas y no indicaron una proporción alta

con un deterioro clínico importante de T_1CO . Los resultados del estudio *caso-control* mostraron que el T_1CO está asociado con una historia del obrero en la fábrica de PVC desde 1975 (cuando los niveles de VCM en las plantas eran mucho mayores que en la actualidad), relacionando el año, altura, peso, y hábito de fumar; y asociado ligeramente con los trabajos de los obreros donde la exposición con VCM fuera posible y que pudiera ser más alta.⁽⁹⁷⁾

La importancia relativa de los factores ocupación y hábito de fumar en relación con el bajo T_1CO no es clara, pero los resultados dan algunas bases a la hipótesis de que el trabajo en la fábrica antes de 1975 trala con sígo la exposición de alguna sustancia que causaba deterioro en la función del pulmón en un número pequeño de hombres.

El presente estudio fue planeado para marcar una evaluación preliminar de si el bajo T_1CO puede ser relacionado con los factores ocupacionales.

Los trabajadores de la fundidora estaban expuestos a las mismas condiciones ambientales exteriores del lugar y se incluyeron en orden creciente el número de hombres en el estudio quienes no estuvieron expuestos a posibles riesgos en la fábrica de PVC.

Se concluyó que la exposición al polvo del PVC muestra estar poco relacionada con la reducción de la función del pulmón y las anomalías mostradas en el pecho por medio de rayos X.

Se han reportado algunos casos de hombres expuestos al VCM quienes han tenido deterioro en la función del pulmón, particularmente el T_1CO , y han reportado cambios en su histología pulmonar.⁽⁹⁷⁾

Se comprobó que no hay evidencia de un exceso sustancial de hombres con deterioro del T_1CO , como podría esperarse en una gran población de trabajadores. Se admitió que los hombres con una tendencia baja T_1CO se debía a que estos trabajaban en la fábrica desde 1975, lo cual indica que las concentraciones de VCM de ese entonces eran mucho mayor a las conocidas actualmente.

Ésta evidencia da soporte a la hipótesis de que el trabajo en la fábrica de PVC vinculado con la exposición de una o más sustancias que causen deterioro de la función del pulmón es en un número pequeño de hombres. La sustancia más común es el VCM, en el cual se sospecha previamente por los casos reportados de trabajadores con cloruro de vinilo, que presentan deterioro por el factor de transferencia de gas. También es posible que la exposición a los polvos de PVC puede contribuir a factores bajos de transferencia de gas a pesar de que esta evidencia es pequeña.

En 8 de 19 casos, los trabajadores de la fábrica tuvieron un T_1CO bajo como una anomalía aislada, un patrón poco probable para ser resultado de daños a partir del cigarro y el cual es usualmente asociado con la enfermedad intersticial del pulmón o perturbación de perfusión pulmonar.

Los reportes de estudios clínicos y de animales son otro soporte a la sugerencia de que la exposición del VCM es un factor causante e importante. Los estudios en animales muestran que la exposición a niveles altos de VCM originan una fibrosis pulmonar; como los cambios son más severos en los animales estos son expuestos a tiempos largos.

7.9.1 Ajustes de cantidad reportable

La agencia *Environmental Protection Agency* (EPA) da los ajustes de cantidad reportable con el propósito de proveer al público la información y determinaciones recientes que pueden afectar los ajustes de cantidad reportable (RQ) para ciertas sustancias peligrosas.⁽⁹⁵⁾

De las 273 sustancias peligrosas propuestas para su ajuste, 269 sustancias fueron identificadas como potencialmente cancerígenas. Durante este proceso, la EPA revisó la propuesta para 18 cancerígenos potenciales por varias razones. Entre estas 18 sustancias se encuentra el VCM con un RQ propuesto de 10 lb. Y un RQ revisado de 1 lb.

La revisión del RQ para el VCM se basó en la recalculación del factor potencial, considerando el nuevo peso de evidencia y estudios del potencial y revisiones a los cálculos del potencial original.

El departamento de salubridad y recursos humanos anuncia la noticia de los datos prioritarios necesarios para 38 sustancias peligrosas, identificadas por la *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR) y comprobadas por la *Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act* (CERCLA).

La prioridad de datos necesarios representa una información esencial para realizar evaluaciones de salud pública para personas con riesgo de exposición a sustancias liberadas de sitios de residuos peligrosos. La investigación para llegar a estos datos necesarios contribuirán a determinar el tipo y/o niveles de exposición que pueden representar riesgos significativos de efectos adversos a la salud, a igual que asegura el inicio de un programa de investigación para identificar los datos necesarios asociados con las sustancias.⁽⁹⁶⁾

Un dato necesario para estudios epidemiológicos, se considera como prioritario si los datos de nivel 1 y 2 en sus estudios indican órganos sensitivos en animales para los cuales estos datos pueden ser: no disponibles, limitados o equivocos. Estos datos prioritarios pueden ser clasificados como un grupo "A" si los datos no humanos son disponibles, o un grupo "B" si los datos humanos, limitados o equivocos, son disponibles.

A continuación se indican los datos prioritarios para la sustancia específica del cloruro de vinilo de acuerdo a los dos grupos mencionados.

Grupo A	Grupo B
Dosis: Dato respuesta en animales por inhalación en exposición de duración aguda.	Dosis: Dato respuesta en animales por inhalación en exposición de duración crónica.
Estudio de toxicidad de multigeneración reproductiva vía inhalación	Mitigación de cloruro de vinilo induciendo toxicidad. Se requiere de dos especies para el desarrollo del estudio de toxicidad vía inhalación.

Los programas de ATSDR consideran, para el cloruro de vinilo, que para obtener los datos prioritarios se deben de considerar los niveles de exposición en humanos próximos a sitios con residuos peligrosos y otras poblaciones tales como trabajadores expuestos al cloruro de vinilo, estos serían candidatos potenciales para el registro de personas expuestas.

CONCLUSIONES.

El VCM ocupa el décimo noveno lugar en la producción de petroquímicos de mayor consumo en el mundo, manifestando de esta manera la importancia que tiene este insumo para la sociedad.

En el mundo, el consumo de PVC y consecuentemente del monómero VCM actualmente se encuentra en aumento; la tendencia en los países desarrollados es una estabilidad en la demanda, sin embargo en los países en vías de desarrollo la demanda tiende a un incremento por la creciente necesidad de estos países de adquirir más servicios y mejores condiciones de vida.

El sector de la construcción es en donde el PVC encuentra su mayor aplicación, seguido del sector de envase y empaque, aunque en los países desarrollados la aplicación del PVC en el empaque de alimentos está siendo sustituido por otros materiales. Otro sector de gran importancia es el recubrimiento de cable y alambre como aislante eléctrico.

La producción de PVC en México satisface el consumo interno, quedando un margen de producción para exportación, pero la producción de VCM es inferior a la demanda interna. Se estima que el país podría ser más competitivo en el mercado internacional del PVC si las plantas instaladas de VCM operaran a la capacidad a la cual fueron diseñadas.

En México la participación comercial del PVC muestra una tendencia positiva en los sectores de construcción, principalmente en la elaboración de tubería (42%), película (12%), recubrimiento de cable y alambre (10%), y envases (9%).

En la industria nacional del plástico, el PVC tiene el tercer lugar en importancia dentro de las resinas termoplásticas encontrándose abajo del polietileno de alta densidad y el polietileno de baja densidad.

Las diversas tecnologías existentes, tanto para el VCM como para el PVC, demuestran la importancia que han tenido estos dos productos en la industria química. Esta gama de tecnologías permite ser flexibles en la selección de un tipo de proceso que se acople a las necesidades del productor para satisfacer la demanda del mercado.

El proceso para la producción de VCM ha evolucionado. Actualmente el más utilizado es el llamado proceso balanceado, que parte de la alimentación de etileno para generar dicloroetano mediante la cloración directa y la oxiclорación, obteniendo por pirólisis el VCM. La utilización de oxígeno en lugar de aire en la oxiclорación permite una conversión mayor y disminuye los gases de venteo a la atmósfera, esto implica una inversión mayor de capital, pero para propósitos ambientales representa una menor contaminación y como consecuencia disminuye la inversión en equipo anticontaminante.

Dentro de los procesos comerciales para la obtención del PVC el más utilizado es el proceso de polimerización por suspensión, le siguen en orden decreciente los procesos de polimerización en masa, emulsión y solución.

Conclusiones

Las propiedades que debe tener el PVC, están en función de la aplicación que a este producto se le de. Existe un gran número de aditivos que al ser utilizados de manera adecuada en las diversas formulaciones de este compuesto, proporcionan las características del PVC que se quiere utilizar.

El PVC es un plástico muy versátil, esto se observa en la gran variedad de aplicaciones y usos como producto final, que van desde gomas de borrar hasta materiales para construcción. Una vez hecha la formulación, es importante conocer el uso adecuado de la maquinaria y equipo necesario para transformar el PVC y darle la aplicación final.

Mediante innovaciones tecnológicas, el control en las emisiones atmosféricas en las plantas de VCM y PVC, ha logrado satisfacer las normas impuestas por las diversas asociaciones y gobiernos en los diferentes países. Pese a la creencia de que la incineración del PVC generaba altos niveles de dioxinas, mediante estudios realizados ha quedado demostrado que no puede incluirse al PVC dentro de los productos con riesgo por su contribución a la generación de dichas dioxinas.

En un futuro cercano, el reciclar los diversos desechos plásticos tenderá a cobrar mayor importancia con el desarrollo de nuevas tecnologías, que en la actualidad comienzan a aplicarse, gracias a la formación de grupos de productores que intercambian información sobre los diferentes métodos de reciclado, tales como mecánicos, químicos y térmicos. El reciclado de desechos plásticos representa generación de fuentes de trabajo y una nueva economía soportada en el reuso de los plásticos.

APÉNDICE DE SIGLAS.

ABS:	Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno.
ATSDR:	Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
BPR:	Reactor de reciclado por producto
CERCLA:	Comprehensive Environmental Responder Compensation and Liability Act.
CPE:	Polietilenos Clorados.
DBP:	Dibutil Ftalato.
DIDP:	Di-Isodecil-Ftalato.
DIOS:	Di-Iso-Octil-Secabato.
DMP:	Dimetil Ftalato.
DOP:	Di-2-Etil-Ftalato.
DOZ:	Di-Octil-Azelato.
EDC:	Etilen Dicloro Etano.
EPA:	Environmental Protection Agency. U.S. Government
EVA:	Copolimeros de Etileno-Acetato de vinilo.
EVC:	European Vinyls Co.
MBS:	Metacrilato-Butadieno-Estireno.
PEAD:	Polietileno de Alta Densidad.
PEBD:	Polietileno de Baja Densidad.
PET:	Poli (Etilen Tereftalato).
PCDDs:	Policlorodibenzodioxinas.
PCDFs:	Policlorodibenzofuranos.
PMA:	Peso Molecular Alto.
PMB:	Peso Molecular Bajo.
PMM:	Peso Molecular Medio.
PP:	Poli (Propileno).
PPA:	Polipropileno Adipato.
PS:	Poli (Estireno).
PVB:	Poli (Bromuro de Vinilo).
PVC:	Poli (Cloruro de Vinilo).

Apéndice de siglas.

RQ:	Ajustes de Cantidad Reportable
SSA:	Secretaría de Salubridad y Asistencia
TBP:	Tributil Fosfato.
TCP:	Tricresil Fosfato.
T ₁ CO:	Capacidad Difusiva por Monóxido de Carbono.
TOTM:	Tri-Octil Trimetilato.
TXP:	Trixil Fosfato.
UV:	Ultra Violeta.
VAM:	Monómero de Vinil Acetato.
VCM:	Monómero de Cloruro de Vinilo.

Bibliografía:

Capítulo 1

Descripción de los productos de monómero de cloruro de vinilo y polícloruro de vinilo.

- (1) Kir-Othmer Donald
Encyclopedia Chemical technology
Vinyl chloride and poly(vinyl chloride)
Volumen 23
Vinyl chloride pg. 865
Poly(vinyl chloride) pg 886
Ed. J. Willey
New York

- (2) Irvin I. Rubin
Handbook of plastic materials and technology
Ed. Wiley-Interscience Publication
New York, 1990

- (3) The Merck index
index and encyclopedia of chemical and drugs
Ed. Rahway New York
New York
7ª Ed. Pg. 1094

- (4) Lange Herbert Adolph
Handbook of chemistry
Tabla 7-13 Pg. 7-453
Ed. Mc Graw-Hill
New York, 11ª Ed. 1973

Bibliografía.

•(5) Autores.

Altaresin, S.A de C.V.

Grupo Primex, S.A de C.V.

Policyd, S.A de C.V.

Polimeros de México, S.A de C.V.

PVC documento promocional

Ed. ANIQ (Asociación Nacional de la Industria Química)

México, D.F. 1988

•(6) IMPI (Instituto Mexicano del Plástico Industrial)

Seminario del plástico: Cloruro de polivinilo

Ed. IMPI

México D.F. 1990

Capítulo 2

Panorama del mercado de VCM y PVC.

•(7) Petróleos Mexicanos (Dirección corporativa de operaciones de Pemex)

Memorias de labores de PEMEX

Ed. IMP (Instituto Mexicano del Petróleo)

México, D.F.

Años: 1968-1994

•(8) Petróleos Mexicanos

Anuario estadístico de PEMEX

Ed. Ediciones gráficas Zeta S.A. de C.V.

México, D.F.

Años: 1984, 1985, 1987, 1990, 1994

Bibliografía.

•(9) SEMIP. (Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal)

Comisión Petroquímica Mexicana "Petroquímica"

Ed. SEMIP. Talleres de Impresión

México, D.F.

Años: 1984-1994

•(10) Bancomex (Banco de Comercio Exterior)

Consulta de datos estadísticos (Importación y exportación)

Fuente de información directa.

México, D.F.

•(11) ANIQ (Asociación Nacional de la Industria Química)

Anuario estadístico de la industria química mexicana

Ed. ANIQ

México, D.F.

Años: 1986, 1990-1995

•(12) ANIQ (Asociación Nacional de la Industria Química)

Empresas, productos, servicios y distribuidores de la industria química mexicana

Ed. ANIQ

México, D.F.

1994

•(13) ANIQ (Asociación Nacional de la Industria Química)

Memorias del XXII foro nacional de la industria química

Ed. ANIQ

Oaxaca

1994

•(14) Chemical marketing reporter

U.S.A.

Diciembre 1994, Mayo 1995

Bibliografía

●ECN (European Chemical News)

- (15) Market Report "Vinamil expands Geleen plant", pg. 15, Octubre 20, 1986
- (16) Special Report "PVC: is it greener than the average plastic?", pg. 18, Octubre 30, 1989
- (17) "International project review", Parte I, pg. 50, Marzo 1992
- (18) Marjorie Walker "PVC demand set to outpace capacity", pg. 42, Abril 26, 1993
- (19) "International project review", Parte II, pg. 37, Mayo 1993
- (20) John Baker "PVC demand cheers European suppliers", pg. 18, Junio 20, 1994
- (21) Mary Heathcote "China weathers the caustic/ PVC storm", pg. 24, Julio 11, 1994
- (22) Market Report "Japanese PVC jv pools manufacturing sources", pg. 8, Agosto 15, 1994
- (23) Market Report "Far East export prices squeeze US VCM margins", pg. 10, Nov. 14, 1994
- (24) "North American project review", pg. 37, Marzo, 1995
- (25) John Baker "Pemex revives petchem sale", pg. 23, Marzo, 1995
- (26) Keyyban Hedvat "The only way up lies downstream", pg. 18, Mayo 8, 1995
- (27) Market Report "Far East VCM prices attract US exports", pg. 10, Junio 12, 1995

●C&EN (Chemical and Engineering News)

- (28) Bruce F. Greck "Polyvinyl chloride profitability starting to turn up", pg. 11, Feb 26, 1990
- (29) Marc S. Reisch "Top 50 chemicals production recovered last year", pg. 10, Abril 12, 1993
- (30) E. Anderson "NAFTA: Little effect on U.S.-Mexican plastic trade", pg. 22, Mayo 17, 1993
- (31) "International outlook", pg. 29, Diciembre 13, 1993
- (32) Marc Reisch "Output of polymers increased almost 3%", pg. 15, Abril 11, 1994
- (33) B. Stobath "Polymer production jumped 7.2% in 1994", pg. 20, Abril 10, 1995

●Hydrocarbon Processing

- (34) M.G. Desency "Chemical industry faces growth, challenges in 92", pg. 132-C, Marzo, 1990,
- (35) Wendy Weiruch "Riding the plastics pricing roller coaster", pg. 25, Marzo, 1995
- (36) "Book project", Marzo, 1995

●European Plastics News

- (37) "PVC status report", Octubre, 1978
- (38) Heinz Polack "PVC und umwelt", pg. 34, Julio, 1991

Bibliografía

- Oilweek

(39) "Survey of the Canadian petrochemical industry", pg. 28, Agosto 17, 1992

- American Chemical Society

(40) *Walter Herdngen* "Polymers today and tomorrow", pg 742, Diciembre, 1992

Capítulo 3

Descripción de tecnologías para la obtención del VCM.

- (41) *Kir-Othmer Donald*

Encyclopedia Chemical technology

Vinyl chloride and poly(vinyl chloride)

Volumen 23

Vinyl chloride pg. 865

Ed. J. Willey

New York

- (42) *Merk-Bikales-Overgervver-Menges*

Encyclopedia of polymer science and engineering

Suplement volume

pg. 822 -841

Ed. A Wiley Interscience Publication

2ª Ed.

U.S.A. 1989

- Hydrocarbon Processing

(43) *David P. Keane* "Vinyl chloride: how, where, who-future",pg. 99,Febrero, 1973

(44) *Peter Reich* "Air or Oxygen for VCM?" ,pg. 81, Marzo, 1976

(45) *W.E. Wimer and R.E. Feathers* "Oxygen gives low cost VCM" ,pg. 85, Marzo, 1976

(46) *G.J. Fryab* "Vinyl chloride monomer... what you should know", pg. 75, Marzo, 1979

Bibliografía.

- (47) C. M. Schillmoller "Alloy selection for VCM plants", pg. 93, Marzo, 1979
(48) R.G. Markeloff "Convert oxychlorination from air to oxygen", pg. 91, Noviembre, 1984
(49) E.W. Wong and C.P. Amble "Produce high purity VCM product", pg. 129, Agosto, 1992
(50) "Petrochemical Handbook", Años: 1967, 1971, 1973, 1975, 1991, 1993, 1995

•Chemical Engineering

- (51) Kenneth J. Menaugton "Ethylene dichloride process", pg. 54, Diciembre 12, 1983

•Ind Petrole

- (52) "VCM a partir del ethane (Nouveau procédé de fabrication le Transcat)", V39, Nº3, pg.31, Marzo, 1971

Capítulo 4

Descripción de tecnologías para la obtención del PVC.

•(53) Kir-Othmer Donald

Encyclopedia Chemical technology

Vinyl chloride and poly(vinyl chloride)

Volumen 23

Poly(vinyl chloride) pg 886

Ed. J. Willey

New York

•(54) Autores:

Altaresin, S.A de C.V.

Grupo Primex, S.A de C.V.

Policyd, S.A de C.V.

Polímeros de México, S.A de C.V.

PVC documento promocional

Ed. ANIQ (Asociación Nacional de la Industria Química)

México, D.F. 1988

Bibliografía

- (55) IMPI (Instituto Mexicano del Plástico Industrial)
Seminario del plástico: Cloruro de polivinilo
Ed. IMPI
México D.F. 1990

- (56) Irvin I. Rubin
Handbook of plastic materials and technology
Ed. Wiley-Interscience Publication
New York, 1990

- Hydrocarbon Processing
(57) *J.B. Cameron* "Trends in suspension PVC manufacture", pg. 39, Marzo, 1980
(58) *Fischer and Louis Goiran* "Trends in mass PVC", pg. 143, Mayo, 1981
(59) "Petrochemical Handbook", Años: 1971,1975, 1979, 1983, 1985, 1989, 1993,1995

- ECN (European Chemical News)
(60) *ECN Technology* "Atochem reveals mass PVC process upgrade",pg. 22, Abril 10, 1995

Capítulo 5

Formulación y equipo para formular PVC.

- (61) Kir-Othmer Donald
Encyclopedia Chemical technology
Vinyl chloride and poly(vinyl chloride)
Volumen 23
Poly(vinyl chloride) pg 886
Ed. J. Willey
New York

Bibliografía.

•(62) Autores:

Altaresin, S.A de C.V.

Grupo Primex, S.A de C.V.

Policyd, S.A de C.V.

Polímeros de México, S.A de C.V.

PVC documento promocional

Ed. ANIQ (Asociación Nacional de la Industria Química)

México, D.F. 1988

•(63) IMPI (Instituto Mexicano del Plástico Industrial)

Seminario del plástico: Cloruro de polivinilo

Ed. IMPI

México D.F. 1990

•(64) Irvin I. Rubin

Handbook of plastic materials and technology

Ed. Wiley-Interscience Publication

New York, 1990

•(65) A. Whelan and D.J. Dunning

Developments in plastics technology

Ed. Applied science publishers

New York

1982

• Hydrocarbon Processing

(66) J.B. Cameron "Trends in suspension PVC manufacture", pg. 39, Marzo, 1980

(67) Fischer and Louis Goiran "Trends in mass PVC", pg. 143, Mayo, 1981

Capítulo 6

Transformación y aplicaciones del PVC.

•(68) Autores:

Altaresin, S.A de C.V.

Grupo Primex, S A de C.V.

Polycyd, S.A de C.V.

Polímeros de México,S.A de C.V.

PVC documento promocional

Ed. ANIQ (Asociación Nacional de la Industria Química)

México, D.F. 1988

•(69) IMPI (Instituto Mexicano del Plástico Industrial)

Seminario del plástico: Cloruro de polivinilo

Ed. IMPI

México D.F. 1990

•(70) Irvin I. Rubin

Handbook of plastic materials and technology

Ed. Wiley-Interscience Publication

New York, 1990

•(71) A. Whelan and D.J. Dunning

Developments in plastics technology

Ed. Applied science publishers

New York

1982

•(72) Herbert R. Simonds and James M. Church

A concise to plastics

Ed. Reinhold Publishing Co.

New York, 2ª Ed. 1964

Bibliografía

- (73) Kir-Othmer Donald
Encyclopedia Chemical technology
Vinyl chloride and poly(vinyl chloride)
Volumen 23
Poly(vinyl chloride) pg 886
Ed. J. Willey
New York

- (74) Fredos joel
Plastics Engineering handbook of the society of the plastics industry
Ed. Van Nostrand Reinhold Company
New York
4° Ed 1976

- European Plastics News
(75) "PVC status report", Octubre, 1978

- American Chemical Society
(76) *Walter Verdinger* "Polymers today and tomorrow" , pg 742, Diciembre, 1992

- Chemical Week
(77) *Gerald Parkinson* " A place for PVC in computers?" Vol. 13,pg. 14, Enero 6, 1988

Capítulo 7

Medidas ambientales para el VCM y PVC.

- (78) Kir-Othmer Donald
Encyclopedia Chemical technology
Vinyl chloride and poly(vinyl chloride)
Volumen 23
Poly(vinyl chloride) pg 886
Ed. J. Willey, New York

Bibliografía.

•(79) INPI (Instituto Mexicano del Plástico Industrial)

Seminario del plástico: Cloruro de polivinilo

Ed. IMPI

México D.F. 1990

•European Chemical News

(80) *Technical Week* "Stauffer details benefits of VCM by-product recovery", pg. 26,
Mayo 26, 1972

(81) *Environment monitor* "Dutch ban PVC in food packaging", pg. 15, Octubre 9, 1989

(82) *Special report* "PVC: is it greener than the average plastic?", pg. 18, Octubre 30, 1989

(83) *Environment News* "Greenpeace shifts attack to EDC/VCM", pg. 26, Mayo, 1989

(84) *Environment News* "Swedish bill to target PVC", pg. 22, Febrero 1993

(85) *Dede Williams* "Producers push to prove PVC's", pg. 36, Julio 1994

(86) *Environment News* "PVC producers join forces to aim for bat", pg. 26, Abril 3, 1995

•Hydrocarbon Processing

(87) *W.E. Wimer and R.E. Feathers* "Oxygen gives low cost VCM", pg. 85, Marzo, 1976

(88) *J.B. Cameron* "Trends in suspension PVC manufacture", pg. 39, Marzo, 1980

(89) *E.W. Wong and C.P. Ambler* "Produce high purity VCM product", pg. 129, Agosto, 1992

(90) "Byproduct recycle for chlorinated liquids", pg. 89, Agosto, 1993

•Ingeniería Química, (España)

(91) *Luis Vargas Fernandes* "Reciclado químico de plásticos", pg. 153, Noviembre, 1994

(92) *Reporte* "III Conferencia tripartita de la industria del PVC", pg. 17, Noviembre, 1994

•AIChE

(93) *R.E. Kenson and R.D. Hoffand* "Control of toxic air emissions in chemical manufacture",
pg. 80, Febrero, 1980

(94) *George Z. Hopkins* "Changes in the vinyl chloride monomer process as a result of
environmental air regulations", pg. D-1, Marzo 6, 1988

Bibliografía

•Federal register

(95) *J.W. McGraw* "Proposed rules", Vol. 53, Nº 69, Abril 11, 1988

(96) *William L.Roper* "Notices", Vol 57, Nº 221, Noviembre 16, 1992

•British journal of industrial medicine

(97) *Malloyd S. Gael* "Epidemiological study of the lung function of workers at a factory manufacturing polyvinylchloride" Vol. 41 ,pg. 328, Mayo , 1984

•Chemical Week

(98) *Elizabeth S.Kiesche* "PVC waste could be rated hazardous", pg. 14, Septiembre 23, 1987

•Energy progress

(99) *Royt Gottesman and William F.Carroll* "Vinyl industry response to environmental concerns about PVC in municipal solid waste", Vol. 8, Nº3, pg. 148, Septiembre , 1988

•European Plastics News

(100) *Heral Polack* "PVC und umwelt"., pg. 34, Agosto, 1991

•Petrochemical News

(101) "Recycling rules to impact PVC less than most other plastics", Vol 31, Nº 13, pg. 2, Marzo 29, 1993

•Process Engineering

(102) *Paul Skeldon* "Getting back to basics", pg. 36, Abril, 1993