



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**" PROCESO DE SEPARACION ( CLORURO DE  
VINILO - AGUA ), USO DE LAS MEMBRANAS  
SEMIPERMEABLES PARA EL TRATAMIENTO DE  
EFLUENTES DE DESECHO EN LA FABRICACION DE  
POLI( CLORURO DE VINILO ) "**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A I

GILBERTO CAMACHO CAMACHO



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1994



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 está 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.



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA

**Jurado asignado:**

<b>Presidente:</b>	<b>Prof.: Helio Flores Ramírez</b>
<b>Vocal:</b>	<b>Prof.: Joaquín Palacios Alquisira</b>
<b>Secretario:</b>	<b>Prof.: Fernando L. Malanco Covarrubias</b>
<b>1er suplente:</b>	<b>Prof.: José Agustín Texta Mena</b>
<b>2do suplente:</b>	<b>Prof.: Fernando León Cedeño</b>

**Lugar donde se desarrolló el trabajo:**  
**Facultad de Química, U.N.A.M..**

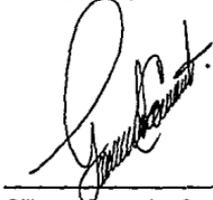
**Asesor:**



---

**Dr. Joaquín Palacios Alquisira**

**Sustentante:**



---

**Gilberto Camacho Camacho**

***Agradezco al Dr. Joaquín Palacios que contribuyó generosamente con su tiempo y conocimientos a la elaboración de este trabajo.***

***A Gaby Chávez por sus documentos de Dow Química.***

***A Juan Manuel Morales por concertar la entrevista en Polycid, S.A.***

***A Lily por su traducción del Francés al Español.***

***Para imprimir este trabajo conté con el apoyo incondicional de uno de mis mejores amigos. El me ofreció su tiempo y herramientas de trabajo y lo más importante su sencillez y entusiasmo para lograrlo. Gracias Ramón.***

***Dedico este trabajo a mi familia:***

***Tina, Gilberto, Adriana y Alejandro.***

***Porque aprecian tanto como yo la culminación de este trabajo.***

***También se lo dedico a mi otra familia:***

***Lupita, Celia, Lupila y Gabino.***

***Porque en algún tiempo ellos tuvieron mucho que ver durante mi paso por la secundaria. Gracias.***

***y a mis amigos:***

***Noelia, Ricardo, Anahí, Erika, Alejandro y Leafar.***

**" PROCESO DE SEPARACION ( CLORURO DE VINILO - AGUA ),  
USO DE LAS MEMBRANAS SEMIPERMEABLES PARA  
EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES DE DESECHO EN LA FABRICACION  
DE POLI(CLORURO DE VINILO) "**

## INDICE

<i>Introducción</i>	1
---------------------	---

### *Capítulo I*

A. <i>Antecedentes.</i>	4
B. <i>Propiedades físicas y químicas del cloruro de vinilo.</i>	8
C. <i>Propiedades físicas y químicas del polí(cloruro de vinilo).</i>	10
D. <i>Usos de las resinas vinílicas.</i>	11
E. <i>Procesos de obtención del cloruro de vinilo.</i>	12
F. <i>Procesos de polimerización del cloruro de vinilo.</i>	16
1. <i>Polimerización en solución.</i>	16
2. <i>Polimerización en emulsión.</i>	16
3. <i>Polimerización en masa.</i>	18
4. <i>Polimerización en suspensión.</i>	20
G. <i>Aspectos toxicológicos y manejo del cloruro de vinilo.</i>	22

### *Capítulo II*

A. <i>Marco general sobre membranas.</i>	25
B. <i>Fundamentos.</i>	25
C. <i>Estructura de las membranas</i>	27
1. <i>Membranas microporosas.</i>	27
2. <i>Membranas homogéneas.</i>	28
3. <i>Membranas asimétricas.</i>	28
4. <i>Membranas cargadas eléctricamente.</i>	28
5. <i>Membranas líquidas.</i>	31
D. <i>Fuerzas motrices en los procesos por membrana.</i>	32
E. <i>Procesos de separación.</i>	33
1. <i>Microfiltración.</i>	33
2. <i>Ultrafiltración.</i>	33
3. <i>Osmosis Inversa.</i>	33
4. <i>Diálisis.</i>	35
5. <i>Electrodialisis.</i>	36
6. <i>Separación de gases</i>	37
7. <i>Pervaporación.</i>	37
8. <i>Transporte facilitado.</i>	40
9. <i>Destilación por membrana.</i>	41

### **CAPITULO III**

<b>A.</b>	<b>Descripción del proceso de polimerización del cloruro de vinilo.</b>	<b>44</b>
	<b>1. Primera parte: Proceso de polimerización del cloruro de vinilo.</b>	<b>44</b>
	<b>2. Segunda parte: Proceso para el tratamiento del efluente líquido.</b>	<b>49</b>
	<b>3. Tercera parte: Proceso de separación cloruro de vinilo - agua.</b>	<b>52</b>
<b>B.</b>	<b>Balance de materia por equipos.</b>	<b>55</b>
	<b>1. Identificación de los efluentes de desecho.</b>	<b>64</b>
	<b>2. Equipo de separación por membrana hidrofóbica</b>	<b>69</b>
<b>C.</b>	<b>Análisis de resultados.</b>	<b>71</b>
<b>D.</b>	<b>Conclusiones.</b>	<b>76</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA.</b>	<b>77</b>

## INTRODUCCION.

La contaminación del agua es un problema que se vuelve cada vez más complejo a medida que las poblaciones y las industrias crecen.

En las grandes zonas urbanas, no solo puede hablarse de aguas residuales de tipo doméstico, sino que también, se habla de la gran cantidad de contaminantes de origen industrial. (1)

Actualmente en el área metropolitana de la ciudad de México por ejemplo, la producción industrial representa el 50% del total de la producción nacional. (2)

Como resultado de lo anterior, el hombre y el medio ambiente se ven afectados y es papel del ingeniero, encontrar las soluciones tendientes a minimizar la contaminación.

Por otro lado, a nivel mundial se están realizando enormes expansiones enfocadas a elevar la capacidad de producción de materias primas para el sector plásticos, motivadas por un crecimiento en la demanda (5.2% anual durante los años 1989 y 1990). (3) Podemos esperar también un incremento en la producción de desechos industriales, siendo necesario el desarrollo de métodos cada vez más eficientes para su tratamiento.

Por su parte, el PVC continúa representando el primer lugar en la capacidad instalada a nivel mundial con el 16%. La capacidad instalada a nivel mundial en 1989 fue del orden de 20 millones de toneladas localizadas principalmente en: Italia, Reino Unido y Alemania. (Tabla 1)

TABLA 1		Referencia 3
CAPACIDAD MUNDIAL DE PLASTICOS 1989		
( M TON )		
RESINA	CAPACIDAD	
POLI ( CLORURO DE VINILO )	20030	
POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD	15800	
POLIPROPILENO	13570	
POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD	12660	
POLUESTIRENO	9740	
POLIETILENO BAJA DENSIDAD LINEAL	4650	
LOS DEMAS	42050	
TOTAL	1188500	

*En el proceso de fabricación del PVC ( polícloruro de vinilo ) se obtienen dos efluentes de desecho:*

*1. Gaseoso y 2. Líquido*

*En ambos encontramos monómero de cloruro de vinilo mezclado con aire y agua respectivamente. El efluente gaseoso se trata con carbón activado (4) y el efluente líquido mediante un proceso de neutralización, clarificación y lodos activados (5), sin embargo, en el efluente líquido se encuentra presente una gran cantidad de monómero disuelto, aún después de haber pasado por estas tres etapas de tratamiento.*

*Comunmente se encuentra que la concentración de este efluente es de 15000 ppm, cantidad que se hace considerable cuando se advierte que la producción anual de PVC es de 15 000 Ton. (6)*

*En este trabajo se describe una manera de tratar el efluente de desecho líquido para el proceso de producción de PVC y se propone el método de pervaporación como operación unitaria para su tratamiento, mediante un equipo de separación por membranas semipermeables de tipo "fibras huecas" (hollow-fibers).*

*El objetivo al realizar esta tesis, es proponer una solución tentativa al problema de la separación del cloruro de vinilo del agua, en vista de la gran cantidad de monómero evacuado al medio ambiente (6) y la meta a alcanzar es, ilustrar mediante un balance de materia, la utilidad del proceso de pervaporación en este sistema.*

*Para este estudio, es necesario el conocimiento de las propiedades físicas y químicas del cloruro de vinilo, sus procesos de polimerización, obtención y manejo, los cuales son tratados en el capítulo I. En el capítulo II se mencionan los diferentes tipos de procesos de separación por membrana y se elige el proceso de " Pervaporación " para nuestro proyecto, por ser considerado el más adecuado en la separación de compuestos volátiles orgánicos a partir de un líquido.*

*Para esta separación se recomienda la utilización de un aparato de forma tubular, el cual lleva en su interior una membrana hidrofóbica, también de forma tubular y alrededor de ella fluye la mezcla en forma helicoidal; durante el paso de la mezcla, el gas atraviesa la membrana y se concentra del otro lado de la membrana.*

*La descripción detallada de este aparato se presenta en el capítulo III, junto con la evaluación del proceso mediante el balance de materia.*

*Es importante mencionar que a la fecha se siguen cuestionando y mejorando los métodos actuales para el tratamiento de efluentes de desecho en este proceso, ejemplo de lo anterior :*

**" New applied technology for vinyl chloride control in PVC manufacture "**

*Holbrook, W.C. B.F. Goodrich Chem. Div. Cleveland Ohio Spec. Conf. Toxic Subst. Air Environ. (proc) 1976 (Pub 1977) 126-134.*

*Chemical Abstracts Vol. 89, # 30051*

*Resumen: Para minimizar las emisiones de cloruro de vinilo al ambiente de trabajo, se ha desarrollado un nuevo proceso en la producción de PVC, (9002-86-2). Este proceso consta de un reactor cerrado con un condensador continuo y una torre de remoción de cloruro de vinilo y finalmente se usa carbón activado para la adsorción del contaminante.*

**" The use of activated carbon adsorption for vinyl chloride control "**

*Keyworth, D.E.; Manngo P.A.; Patel, P.J. (Tenneco Inc. Pasadena, Texas) Proc. Annu. Ind. Pollut. Conf. Assoc. WWEMA 4th 1986.*

*Chemical Abstracts Vol. 108, #109092*

*Resumen: Las emisiones de cloruro de vinilo son controladas mediante un equipo desarrollado por Tenneco Chems. en su planta de producción de PVC en Pasadena, Texas. Esta tecnología desarrollada cumple con las normas establecidas por la Environmental Protection Agency, Occupational Safety y Health Agency Stds.*

**" Adiabatic VCM adsorption on carbon "**

*Einstein, Andrew J.; Frohreich, Richard A.; Scamehorn, John F. (Continental Oil Corporation) U.S. 4,098,593 (Cl. 55-71; BOID 51/10) 4 JULY 1988, APPL 769,375 16 FEB 1987. Chemical Abstracts Vol. 112, #11688*

*Resumen: El monómero de cloruro de vinilo es separado de un efluente de desecho gaseoso mediante una cama de lecho fluidizado con carbón, en el cual la concentración inicial de cloruro de vinilo es mayor a 12000 ppm y mediante esta operación se reduce considerablemente la concentración del material en cuestión.*

## ***CAPITULO I***

## A. ANTECEDENTES.

*En sus inicios, el hombre utilizó polímeros naturales para alimentarse y protegerse. Con el tiempo desarrolló la utilización de estos polímeros para otros fines, fabricando papel con celulosa y ampliando el uso de fibras de naturaleza proteica para hacer cuerdas e hilos. Sin embargo, nada se sabía acerca de su naturaleza y composición química. Fue hasta este siglo, en que se conoció el verdadero nacimiento de la ciencia y técnica de los altos polímeros. (7)*

*En 1912 Ostromislensky obtuvo productos de la polimerización de bromuro de vinilo catalizada por luz solar. Estos productos fueron clasificados de acuerdo a la velocidad relativa de solubilidad en clorobenceno, dicloruro de etileno y disulfuro de carbono. Uno de esos productos fue insoluble en esos disolventes, le llamó "Kauprenbromid", pensando en que era el que más promesas comerciales ofrecía, entonces decidió experimentarlo a fondo.*

*En 1917, Klatte y Rollett obtuvieron polímeros de cloruro de vinilo (8) usando peróxidos como iniciadores, en lugar de la catálisis por luz solar de Ostromislensky. Plausen halló que se formaba un polímero cuando se calentaba acetileno seco y cloruro de hidrógeno anhidro a 180° C y presión. Semon en 1927 halló que el polímero insoluble de Ostromislensky se disolvía en numerosos disolventes de punto de ebullición alto, como el fosfato tricresílico y éter o-nitrofenílico, cuando se calentaban a temperaturas altas. Al enfriarse estas mezclas pastosas, se convertían en geles cauchosos por la combinación de polímeros de cloruro de vinilo con plastificantes. (9) Más tarde en 1931 "Carbide and Carbon Chem. Corp." (USA), "Du pont" (USA) y "I.G. Fabeindustrie" (Alemania) se interesaron en comercializarlo en gran escala. (10)*

*El primer estudio sistemático sobre el fenómeno de las membranas data de 1748, cuando Abbé Nollet descubrió que al llenar de vino la vejiga de un animal y sumergirla en agua pura, esta se reventaba debido al paso del agua a través de la misma. Estos experimentos demostraron la existencia de una membrana semipermeable, la cual era más permeable al agua que al vino*

tanto como lo permitiera la presión osmótica natural de la solución. Sin embargo el concepto de presión osmótica fue introducido en los 80'S por Dutrochet. El desarrollo de las membranas sintéticas empieza con la utilización del nitrato de celulosa como barrera semipermeable para los estudios clásicos sobre difusión de Fick en 1855. Pocos años después Traube preparó membranas mediante la precipitación de ferrocianuro cúprico en una capa delgada de porcelana. Esas membranas fueron usadas por Pfefer y Van't Hoff para sus estudios sobre el fenómeno de la ósmosis. Al mismo tiempo Graham descubrió que el caucho exhibía diferentes permeabilidades para diferentes gases. El desarrollo de las membranas con diferentes propiedades y aplicaciones para diferentes problemas de separación comenzó alrededor del siglo XX con los trabajos de Bechhold, quien introdujo el termino de "ultrafiltración" en 1908. Este hecho fue seguido de los estudios de Bachmann, Zsigmondy y Elford principalmente con membranas de nitrato de celulosa. Las membranas para la diálisis hechas de celofán fueron primeramente estudiadas por Manegold y McBain, al mismo tiempo la electrodíalisis fue desarrollada por Meyer y Strauss, sus trabajos estuvieron basados en estudios anteriores de Donnan, quien estudió la distribución de partículas cargadas en polímeros. El gran desarrollo industrial surgió después de la Segunda Guerra Mundial, con la introducción al mercado de los primeros riñones artificiales por empresas como Sartorius y Millipore. Los trabajos de Reid, Loeb y Sourirajan condujeron al desarrollo de las membranas para ósmosis inversa las cuales soportaron los estudios de Riley y Cadotte para producir las primeras membranas compuestas. Michaels y otros estudiaron el mecanismo de formación de las membranas asimétricas creando así las bases para el desarrollo de las membranas para ultra y microfiltración con diferentes propiedades y polímeros. Las membranas de intercambio iónico fueron primeramente producidas y usadas en gran escala por Juda y McRae. Las bases teóricas para su uso a gran escala fueron establecidas por Schlogl, Kedem, Katchalsky y Barrer quienes estudiaron el transporte de materia a través de las membranas. (17) Con el incremento requerido por las necesidades de eficiencia en las separaciones, los procesos industriales de separación, principalmente en lo que se refiere a producción de agua potable, han crecido rápidamente en los últimos 25 años, tales son las ventas para 1989 de dos mil millones de dolares, en E.U.

*A partir de 1989 se empezó a generar el desarrollo de nuevas tecnologías en cuanto a procesos de separación por membrana aplicados a gases disueltos en líquidos, como se puede ver en :*

**" Membrane modules for removal of gases from liquids "**

*Yamaguchi, Masahiko; Fukunaga, Toshifumi (tube Industries, LTD), Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01,224,011 (89,224,011) (Cl.B01 019/00),07 Sep 1989, Appl 88/47,710 Mar 1988; 6pp Chemical Abstracts Vol. 112 # 219 358 1990*

*Resumen: Los módulos están compuestos de membranas tipo fibras-huecas hechas de poliolefina y tienen una estructura microporosa, la presión de operación es de 50 cm Hg.*

**" Pervaporation apparatus for removing oxygen from liquids "**

*Anazawa, Takanori; Knabe, Toshio; Takataka Masayoshi, (Dainippon Ink and Chemicals Inc.) Jpn.Kokai Tokkyo Koho Jpn 03,118,802 (91,118,802) (Cl.Bo1019/00) 21 May 1991 Appl 89/257,314 02 Oct 1989; 8 pp.*

*Resumen: El aparato remueve oxígeno de una mezcla que contiene oxígeno (esp.agua) mediante el flujo de la mezcla a través de la membrana mediante pervaporación y la reducción de la presión en el otro lado de la membrana con una bomba de vacío.*

**" Spiral-type membrane module for removal of dissolved gas from liquid "**

*Tozawa, Osami; Sasaki, Takeshi(Nitto Denko Corp.) Jpn Kokai; Tokkyo Koho JP 03,169,304 (91,169,304)(Cl.Bo1 D19/00), 23 Jul 1991, Appl 89/308,065, 28 Nov 1989; 4 pp*

*Resumen. El módulo es usado para la permeación selectiva y separación de gases disueltos en líquidos, está caracterizado por una membrana compuesta de forma espiral de polisulfona. La rapidez de permeación de N2 es de  $7 \times 10^2$  Nm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>hatm a una temp. de 20°C y a una presión de operación de 40 mmHg.*

**" Gas-liquid separators "**

*Nitami, Takeshi Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 03 47,520 (91 47,520) (Cl.B01D63/04) 28 Feb 1991, Jp appl 89/48,560 02 Mar 1989; 5 pp.*

*Resumen: Los separadores están compuestos de una cámara depresora interna y otra cámara externa con bastantes membranas tipo fibra-hueca instaladas en la cámara depresora. Estas son usadas para remover el oxígeno de líquidos especialmente agua. Las membranas se pueden reemplazar para el mantenimiento.*

*"Microporous hollow-fiber membranes and methods for transferring one or more gases from gaseous or liquids mixture to an absorbing gas or liquid"*

*Glassford, Craig L. (Dow Chemical Co.) Eur. Pat. Appl. EP 374,873 (Cl. BOI 053/22), 27 Jun 1990, US Appl. 287,249,20 Dec 1988; 13 pp. Chemical Abstracts Vol. 113 # 174 573f*

*Resumen: El aparato consiste en un haz de membranas poliméricas tipo hollow-fiber (fibras huecas) montado en un conducto a través del cual pasa la mezcla. Cada membrana es de polietileno y se puede separar didisolventes clorados o ácidos inorgánicos.*

*Actualmente los procesos de separación por membrana han sido vistos con mucho interés, como medios para la recuperación de solutos muy valiosos o para la reducción de didisolventes que contaminan ciertos fluidos. De manera particular y especial se ha trabajado con énfasis en el problema de la remoción de compuestos orgánicos clorados, pesticidas, herbicidas, ya conocidos por su toxicidad a partir de desechos municipales e industriales. ( 29 )*

*Recientemente se han reportado estudios muy exitosos en los que se utilizan técnicas como la ultrafiltración ( para separar clorobenceno, hexaclorobenceno, etc.), la ósmosis inversa (para separar fenol y otros homólogos) y pervaporación (para separar trazas orgánicas cloradas a partir de soluciones acuosas). ( 30 )*

*En los estudios reportados se empleó una membrana compuesta por una matriz de soporte de polisulfona (PSF) con una película polimérica de acetato de polivinilo. Debido a la superioridad de sus cualidades mecánicas y estabilidad química, la polisulfona es la matriz más empleada como soporte poroso para "membranas compuestas" en la cual una variedad muy amplia de polímeros pueden ser depositados.*

*Además ha sido encontrado que la polisulfona por si misma ofrece algunas cualidades selectivas de separación y por lo tanto se convierte en una matriz de soporte ideal para el Poli(Acetato de vinilo) la cual es altamente selectiva. La exitosa selección de un soporte inactivo combinado con una película de separación producirá un tiempo de vida más largo y "membranas compuestas" con un alto factor de separación.*

De acuerdo a reportes recientes (31) hay 2 tipos de membranas compuestas ideales en la separación de compuestos orgánicos clorados y agua.

1) Poli(Acetato de vinilo) / Polisulfona

2) Politetrafluoroetileno hidrofóbico / Poli(Acetato de vinilo)

En estos estudios se concluye que la separación de compuestos orgánicos clorados de agua puede ser llevada a cabo por el proceso conocido como "Pervaporación" utilizando para dicho propósito una membrana de poli(acetato de vinilo) como miembro activo sobre un soporte de polisulfona. Este sistema ha probado producir una selectividad muy alta. (31)

Con la incorporación del proceso de separación por membrana al proceso ordinario, se obtiene una mejoría en la recuperación del cloruro de vinilo del 75.5% comparada con la recuperación obtenida por el método de aereación.

## **B. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL CLORURO DE VINILO**

### **Propiedades físicas.**

El cloruro de vinilo a temperatura ambiente y presión atmosférica es un gas inflamable, incoloro, con un ligero aroma etéreo y dulce. Por debajo de la temperatura de  $-13.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  es un líquido incoloro, es soluble en tetracloruro de carbono, éter, alcohol etílico y en la mayoría de los disolventes orgánicos. La solubilidad del cloruro de vinilo en agua es de 0.11 %. El cloruro de vinilo no es corrosivo cuando está seco a la temperatura ambiente. El producto comercial tiene un ligero olor a fenol debido al inhibidor.

( 5,11,8 )

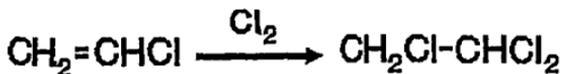
- Peso molecular	( g/gmol )	62.50
- Punto de fusión	( $^{\circ}\text{C}$ )	-153.8
- Punto de ebullición ( 760 mm Hg )	( $^{\circ}\text{C}$ )	-13.4
- Presión crítica	( KPa )	5600
- Temperatura crítica	( $^{\circ}\text{C}$ )	156.6
- Volumen crítico	( m <sup>3</sup> /mol )	169x10E-6

- Índice de refracción ( 15 °C )		1.398
- Constante dieléctrica ( 15 °C )		6.26
- Calor latente de fusión	( KJ/Kg )	76.0
- Entalpía estandar de formación	( KJ/mol )	35.991
- Energía libre de Gibbs estandar	( KJ/mol )	51.517
- Temperatura de autoignición	( K )	472
- Límite inferior inflamable en el aire	( % v/v )	4.0
- Límite superior inflamable en el aire	( % v/v )	22.0
- Solubilidad del monómero en agua ( 20 °C )	( mg/Kg )	1100
- Solubilidad del agua en el monómero ( - 15 °C )	( mg/Kg )	300
- Densidad del vapor(aire = 1 )		2.15
- Calor latente de vaporización (25 °C)	( cal/g )	71.26
- Límites de explosión ( Min., Max. )		4 %, 22 %
- Relación Cp/Cv		1.183
- Calor de formación	( cal/g )	-120
- Calor de polimerización	( cal/g )	-272
- Contracción volumétrica por polimerización	( % )	35
- Punto de inflamación, líquido	( ° C )	-77.75

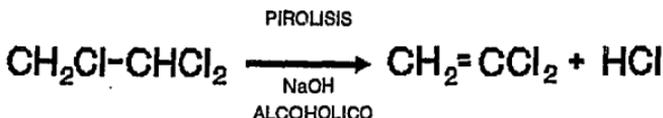
### Propiedades químicas

El doble enlace vinílico es el que permite que la reacción de polimerización se lleve a cabo, así como reacciones de adición con cloro y cloruro de hidrógeno, obteniendo 1,1,2-tricloroetano y 1,1-dicloroetano respectivamente. Esas reacciones de adición normalmente se dan por vía iónica con un catalizador de cloruro férrico. (11)

El átomo de cloro, unido al doble enlace es inactivo (en comparación con el halógeno de haluro alquílico saturado correspondiente), por este carácter, el cloruro de vinilo no reacciona con magnesio para formar un reactivo de Grignard. Una de las reacciones más interesantes, es la ruptura del doble enlace con la entrada de dos átomos de cloro en la molécula:



La siguiente eliminación de cloruro de hidrógeno (deshidrohalogenación) del 1,2-tricloroetano por pirólisis o por la acción del hidróxido de sodio forma cloruro de vinilideno, otro monómero de vinilo importante:



En cualquiera de estos dos métodos de deshidrohalogenación es el átomo de carbono que contiene un solo átomo de cloro el que cede su halógeno. (12)

### C. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL POLI(CLORURO DE VINILO)

#### Propiedades físicas

(11)

#### Propiedades térmicas

- Conductividad térmica	(w/(mk))	0.16
- Difusividad térmica	(m <sup>2</sup> /s)	1.2x10 <sup>-7</sup>
- Coeficiente de expansión		6.0x10 <sup>-5</sup>
- Temperatura de cristalización	( ° C )	75-85
- Punto de fusión cristalino	( ° C )	120-210

#### Propiedades mecánicas

- Radio de Poisson	( GPa )	0.4
- Módulo de tensión	( GPa )	2.8
- Resistencia al esfuerzo		55
- Dureza de orilla		65-85

#### Propiedades eléctricas

- Resistividad eléctrica	(Ohm.cm)	10 <sup>-6</sup>
- Refuerzo dieléctrico	( v/cm )	1-5x10E5

## Otras

- Densidad	( Kg/m <sup>3</sup> )	1390
- Índice de refracción		1.54
- Absorción de agua	( % )	0.5

## Propiedades químicas

*El poli(cloruro de vinilo) puro, posee buena resistencia a una gran variedad de sustancias químicas: soluciones inorgánicas, detergentes, hidrocarburos alifáticos, incluyendo aceites y ceras.*

*Sin embargo puede ser atacado por compuestos aromáticos, hidrocarburos clorados, sustancias orgánicas altamente polares como los son las cetonas, esterés, éteres cíclicos, compuestos nitrados, halógenos y agentes oxidantes fuertes. (11)*

*El parámetro de solubilidad aproximado está entre 9.5 y 9.7, en los didisolventes más polares y con la ayuda de calor. Estos didisolventes pueden ser ciclohexano, THF, EDC.*

*La permeabilidad del PVC se modifica por la adición del plastificante y por la copolimerización. Ha sido definida como el producto de la difusividad y la solubilidad en una misma sustancia. El cloruro de polivinilo se degrada si se le expone a los rayos ultravioleta o si se calienta a 100° C. (12)*

## D. USOS DE LAS RESINAS VINILICAS.

*Las resinas polivinilicas son materiales sintéticos obtenidos de compuestos que tienen un grupo vinilo (-CH-CH<sub>2</sub>). Los más importantes son el poli(vinil acetato), poli(cloruro de vinilo), poli(vinil acetal), copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo y cloruro de vinilideno. De todos estos el que forma una rama más grande es el poli(cloruro de vinilo), debido a sus excelentes propiedades físicas, la facilidad con que se puede formular y su costo relativamente bajo. (16)*

### **Copolímero (acetato de vinilo-cloruro de vinilo)**

#### **Uso**

<i>Discos</i>	43 %
<i>Tapicería</i>	3 %
<i>Tubería</i>	1 %
<i>Recubrimientos</i>	1 %
<i>Plastisol</i>	4 %
<i>Pisos y losetas</i>	43 %
<i>Otros</i>	5 %

### **Poli(cloruro de vinilo) (Homopolímero)**

#### **Uso**

<i>Recubrimiento de tela</i>	6 %
<i>Botellas</i>	14 %
<i>Película rígida</i>	4 %
<i>Película flexible</i>	8 %
<i>Plastisol</i>	3 %
<i>Calzado</i>	9 %
<i>Tubería</i>	26 %
<i>Tapicería</i>	7 %
<i>Cable y alambre</i>	6 %
<i>Perfiles y mangueras</i>	5 %
<i>Otros</i>	13 %

### **E. PROCESOS DE OBTENCION DEL CLORURO DE VINILO.**

*Si bien, el cloruro de vinilo fue inicialmente preparado en el laboratorio por Renault, este producto no tuvo importancia comercial sino hasta 1930 cuando la BF Goodrich lo introdujo comercialmente. Aunque existen cuatro métodos de obtención del cloruro de vinilo a nivel laboratorio, solo existen dos rutas principales de obtención industrial; una a partir de acetileno y otra a partir de etileno.*

## 1. Hidrocloración de acetileno.

La reacción se lleva a cabo en fase gaseosa en un reactor tubular empacado con un catalizador de cloruro mercúrico. La reacción es altamente exotérmica, tratando de mantener la temperatura alrededor de 90-140° C y a una presión de 0.15 MPa (1.5 atm). Los gases que salen del reactor son enfriados y se separa todo el cloruro de hidrógeno que no reaccionó, el producto es entonces licuado a -40 ° C y el cloruro de vinilo puro se obtiene por destilación, el producto es almacenado y estabilizado con fenol.(18)

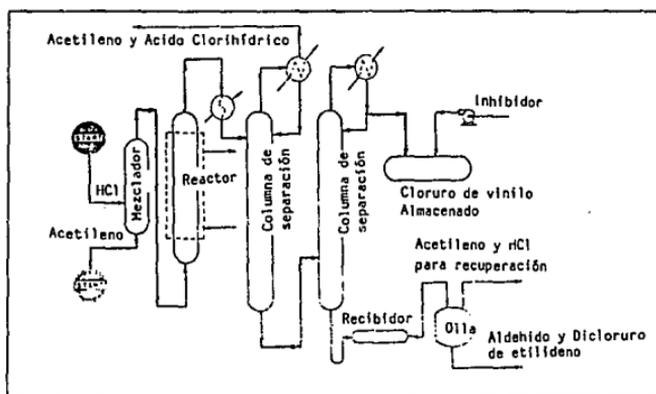


Figura 1. Proceso de obtención de cloruro de vinilo a partir de acetileno. Referencia 18.

## 2. Cloración de etileno

Este proceso se lleva a cabo en dos etapas, en la primera el etileno se hace reaccionar con cloro gaseoso, para producir 1,2-dicloroetano. En la segunda etapa el 1,2-dicloroetano es sometido a un proceso de pirólisis para producir cloruro de vinilo y cloruro de hidrógeno.

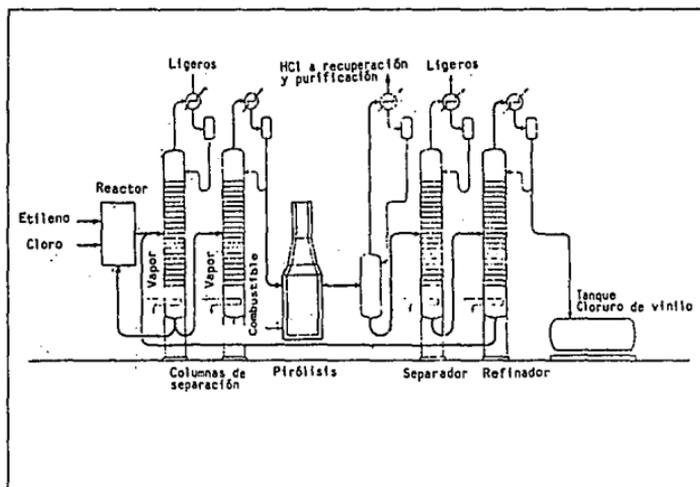
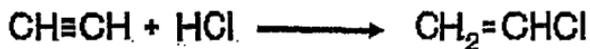
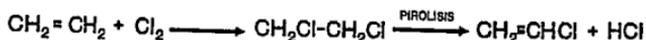


Figura 2. Proceso de obtención de cloruro de vinilo a partir de etileno. Referencia 14

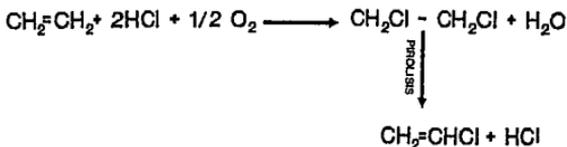
### 1. Hidrocloración de acetileno.



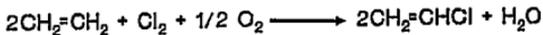
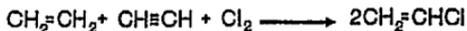
## 2. Cloración de etileno.



## 3. Oxidación de etileno.



## 4. Reacción de acetileno-etileno.



### Especificaciones del producto. (12) ( Cloruro de vinilo )

Cloruro de vinilo	min. 99.99 % en peso
Cloruro de hidrógeno	max. 0.1 ppm
Hierro	max. 0.1 ppm
Compuestos de acetileno	5.0 ppm
Compuestos clorados	max. 50.0 ppm
Agua	max. 70.0 ppm
Butadieno	max. 6.0 ppm

## **F. PROCESOS DE POLIMERIZACION DEL CLORURO DE VINILO.**

### **1. POLIMERIZACION EN SOLUCION**

*La producción de polícloruro de vinilo por este método, está orientada a satisfacer las necesidades del mercado del vestido, como lo son las chamarras imitación piel, faldas, pantalones, etc. (12) También estas resinas se utilizan para el recubrimiento de superficies no porosas, obteniéndose una buena adhesión a los metales y una resistencia química excelente.*

*Para llevar a cabo esta polimerización, primero se forma una disolución de monómero de cloruro de vinilo en algún didisolvente adecuado, este podría ser ciclohexano, tetrahidrofurano, n-butano o benceno. La polimerización se lleva a cabo en un reactor revestido de vidrio, provisto de un agitador y una camisa de refrigeración, la temperatura de polimerización varía de 30 a 45°C y la presión de 4.2 a 8.4 Kg/cm<sup>2</sup>. (5)*

*A grandes escalas comerciales este método también es conocido como "precipitación polimérica", debido a la formación de una fase sólida de PVC. Esta fase sólida se forma al inicio de la reacción cuando se utilizan didisolventes como el ciclohexano pero, cuando se utilizan didisolventes como el tetrahidrofurano y el n-butano, esta fase sólida no se forma al inicio de la reacción.*

*La resina obtenida por este método es muy clara, debido a que no se utilizan agentes surfactantes y el peso molecular es alto debido a que el cloruro de vinilo atrapado en los intersticios del polímero formado durante la reacción continúa reaccionando. Este proceso en solución es utilizado con frecuencia para obtener copolímeros de acetato-cloruro de vinilo.*

### **2. POLIMERIZACION EN EMULSION.**

*El proceso de polimerización en emulsión fue muy utilizado en un principio pero, en 1950 fue prácticamente desplazado por el proceso de polimerización en suspensión (12). Sin embargo, en la actualidad se utiliza*

*para obtener productos muy especiales, como plastisoles y organosoles. Esto debido a que con esta técnica se obtienen partículas con un diámetro de 2.0 milimicras en promedio.*

*Este proceso se puede llevar a cabo en un reactor tipo batch, con camisa de enfriamiento, agitador y líneas de vidrio. Los componentes básicos para la reacción son: agua(fase continua), 150-250 partes; cloruro de vinilo (fase dispersa), 100 partes; iniciador, 0.1-0.4 partes; agente emulsificante, 2.0 5.0 partes (12). Existen diferentes teorías en cuanto a la reacción del monómero mediante el proceso de emulsificación, la más aceptada es la de W.D. Harkins (5):*

*El emulsificante, previamente disuelto en agua se aglomera en grupos de 20 a 30 moléculas para formar micelas. Conforme se incrementa la temperatura el iniciador se descompone en la fase acuosa y se difunde hacia el centro de las micelas; como en el centro de la micela hay cloruro de vinilo disuelto, ahí inicia la reacción, entre el radical libre y el monómero. La reacción de propagación se desarrolla dentro de la micela y termina cuando un segundo radical libre entra a la misma. En la fase acuosa también se lleva a cabo una polimerización secundaria pero en una cantidad muy reducida. Cuando se ha alcanzado un 20 % de la conversión, casi todas las micelas ya han desaparecido y todo el emulsificante se ubica sobre la superficie de las partículas polimerizadas. A altas conversiones, 60-70%, las gotas de monómero disueltas en el agua se polimerizan, pasando a la fase polimérica y acompañada por una caída de presión y una disminución en la velocidad de reacción.*

#### **Características de las partículas obtenidas:**

- 1) *Diámetro promedio de 0.05 al 2.0 milimicras.*
- 2) *Peso molecular alto.*
- 3) *Residuos de tensoactivo del 1 al 5%*
- 4) *Si conducen la electricidad.*

#### **Iniciadores comunmente empleados:**

- 1) *Peróxido de hidrógeno.*
- 2) *Persulfato amónico.*
- 3) *Persulfato de sodio.*

### **Agentes emulsificantes:**

- 1) Lauril sulfato sódico.
- 2) Alquilbencen sulfonato sódico.

*Existe un proceso alemán, patentado por Dunlop-Herte (17), Krehler y Wick el cual produce partículas de un diámetro de 0.3-1.0 milimicras y se hace interesante su proceso al saber que es a régimen continuo.*

### **3. POLIMERIZACION EN MASA.**

*Aproximadamente el 10% de todo el PVC producido en todo el mundo, es obtenido mediante la polimerización en masa (11), sus productos no contienen surfactantes, ni aditivos; la resina es clara y transparente, se usan principalmente para botellas, películas, hojas y láminas.*

*En un principio, el proceso de polimerización en masa, se llevaba a cabo en una sola etapa (un reactor químico), pero como la resina obtenida resultaba altamente porosa, absorbente y con una distribución de tamaño bastante irregular, nunca tuvo el éxito comercial que se esperaba. (5)*

*No fue sino hasta 1970, cuando Pechiney-St. Gobain (Francia) desarrolló el primer proceso en dos etapas, con el cual fue posible la introducción de sus productos al mercado exitosamente. (12)*

*Así como su nombre lo dice, el proceso en "masa" se lleva a cabo en ausencia de disolvente alguno, solo entran al proceso de reacción cloruro de vinilo y el iniciador. La reacción se lleva a cabo en fase líquida, en un rango de temperatura y presión de (40 a 70° C) y (70 y 170 lb/plg<sup>2</sup>) respectivamente; en un reactor tipo batch, comúnmente llamado "prepolimerizador". Este cuenta con camisa de enfriamiento, un condensador de reflujo y un agitador de alta velocidad. (Fig 3)*

*Las condiciones de operación especialmente la temperatura y la agitación son determinantes en las características de las partículas obtenidas. Más de la mitad del cloruro de vinilo necesario es alimentado en este prepolimerizador y el resto se adiciona en la segunda etapa, en donde la reacción se lleva a cabo en un segundo reactor comúnmente llamado "autoclave".*

El grado de polimerización en el reactor es llevado hasta un 12%, en donde las partículas crecen a un tamaño de  $10E-5$  cm en promedio.

Al pasar la masa al autoclave se agrega más iniciador, este reactor cuenta con un agitador de forma helicoidal y agitación lenta. En esta etapa la polimerización se lleva a cabo a una presión de 1.0 MPa y una temperatura de  $70^{\circ}$  C hasta que una conversión del 80% es alcanzada. Durante esta etapa las partículas crecen de tamaño a  $10E-2$  cm de diámetro en promedio, el monómero que no reaccionó es destilado y reciclado.

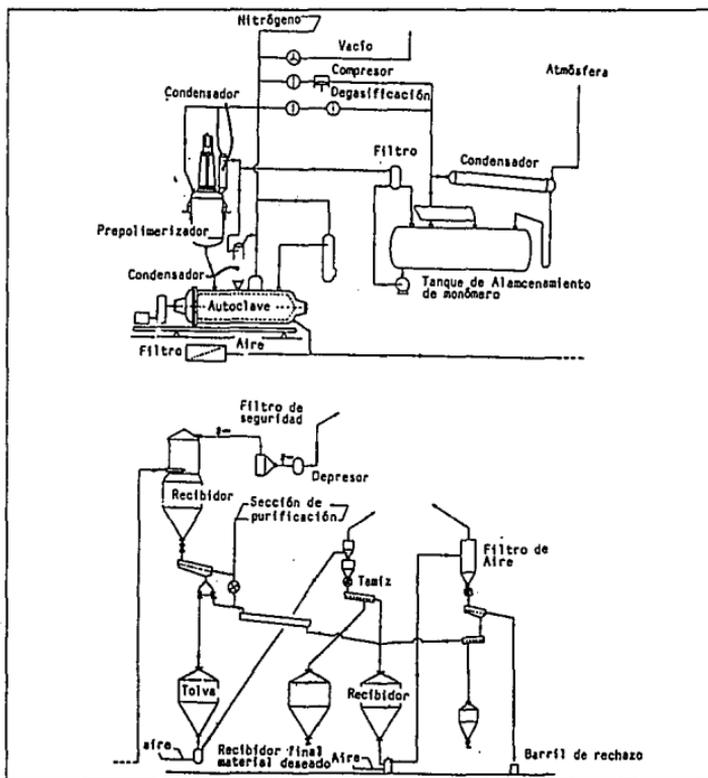


Figura 3. Polimerización en masa del cloruro de vinilo.  
Proceso Pechiney - St. Gobain.

#### 4. POLIMERIZACION EN SUSPENSION.

La reacción de polimerización por el método de suspensión puede ser llevada a cabo en un reactor tipo batch, de acero inoxidable con camisa de enfriamiento y un agitador de álabes extendida. Este método está caracterizado por la suspensión del cloruro de vinilo en el agua, para lo cual es necesario contar con la ayuda de un agente de suspensión, un coloide protector y una agitación vigorosa. La agitación produce un esfuerzo cortante para separar las gotas de monómero más grandes en gotas más pequeñas, sin embargo ellas tienden a coalescer para formar otra vez gotas grandes. Para evitar esto es necesario adicionar un coloide protector, el cual, sea soluble en agua y parcialmente soluble en el cloruro de vinilo, así se incrementa la viscosidad de la fase acuosa, retardando la coalescencia. Para favorecer un equilibrio dinámico en esta fase, es necesario adicionar agente de suspensión que sea insoluble en agua. Se podría decir que el sistema de suspensión es el corazón del proceso, pues las características hidrofílicas-hidrofóbicas presentes son factores clave en la determinación de las propiedades de la resina. Generalmente la concentración más adecuada de un coloide protector está entre 0.05 y 0.5 partes por cien partes de monómero. (5) Una vez estabilizado el sistema de suspensión se puede agregar el iniciador, este debe ser soluble en el cloruro de vinilo y en el agua. Una primera consideración en la elección del iniciador es la facilidad y seguridad para su manejo y en especial de todos los peróxidos y los "azocompuestos".

Después de haber adicionado el iniciador, se conecta el reactor a una línea de vacío y se evacúa todo el oxígeno presente en el sistema. El monómero es adicionado entonces, el vapor de agua es introducido a la camisa para llevar la mezcla a la temperatura deseada, generalmente entre 45 y 70 °C, conforme la reacción da comienzo, agua fría sustituye al vapor de agua en la camisa, debido a la reacción exotérmica de la polimerización.

Cuando se desean productos con peso molecular bajo, se pueden adicionar "agentes de transferencia de cadena", como lo son los hidrocarburos clorados y tricloroetileno.

Arriba del 70% de la conversión la fase del cloruro de vinilo se ha agotado, iniciándose una caída de presión, al llegar al 80% de la conversión la presión es aproximadamente de 0.7 atm y la polimerización se torna muy lenta. Una vez finalizada la polimerización, la mezcla resultante se envía a un tanque de remoción de monómero y la fracción que no reaccionó se recupera. El producto final está formado por partículas de diámetro promedio de 0.01 cm, formadas a su vez de otras partículas de 0.0001 cm de diámetro promedio. (19)

**Agentes de suspensión:**

- 1) Polímero de urea-formaldehído.
- 2) Copolímeros de acetato de vinilo-anhídrido maleico.
- 3) Derivados de celulosa soluble en agua.
- 4) Alcohol polivinílico.

**Coloides protectores:**

- 1) Almidón.
- 2) Materiales proteínicos.

**Iniciadores:**

- 1) Peróxido caprolíco.
- 2) Azobisbutironitrilo.
- 3) Diisopropil peroxidicarbonato.
- 4) Di-2-etilhexil peroxidicarbonato.

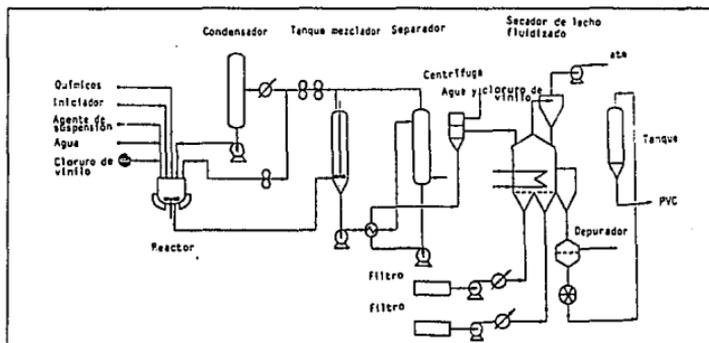


Figura 4. Proceso de polimerización en suspensión.  
Referencia 19

## **G. ASPECTOS TOXICOLÓGICOS Y MANEJO DEL CLORURO DE VINILO.**

*Antes de iniciar la discusión de los aspectos toxicológicos, es necesario hacer algunas definiciones.*

***Toxicología:** Es la ciencia que estudia los efectos de las sustancias sobre los organismos vivos. Tiene como fin proponer antídotos para contrarrestar su efecto, analizando y detectando su presencia en fluido y tejidos.*

***Toxicidad:** Es la habilidad de una sustancia para causar daño a cualquier organismo vivo.*

***Riesgo:** Es la probabilidad existente al daño dentro de circunstancias ordinarias de trabajo. Siempre es importante saber que cantidad de una sustancia puede existir en la atmósfera de trabajo para no causar un daño. La ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) ha creado lo que se conoce como "umbral máximo permisible" (TLV'S): concentración máxima permisible de una sustancia en el aire, a la cual, un individuo puede estar expuesto durante un período de tiempo determinado. (15)*

*Los valores de TLV'S para gases y vapor se expresan en ppm para humos y polvos se expresa en mg/m<sup>3</sup>. (referencia: aire)*

### **CLORURO DE VINILO**

### **Límites de concentración**

<i>Atmósfera de trabajo</i>	<i>1.0 ppm</i>
<i>Efluente de desecho líquido</i>	<i>3.0 ppm</i>
<i>Efluente de desecho gaseoso</i>	<i>1.0 ppm</i>
<i>Artículo plastificado de PVC</i>	<i>5.0 ppb</i>
<i>Artículo rígido de PVC</i>	<i>10.0 ppb</i>
<i>Artículo contenedor de alimentos</i>	<i>1.0 ppm</i>

## **PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DEL MONOMERO DE CLORURO DE VINILO**

- 1. Forma peróxidos al mezclarse con el aire, provocando severas explosiones.*
- 2. Peligroso cuando se expone al calor, si se descompone produce humos altamente tóxicos (fosgeno), su flama es difícil de extinguir.*
- 3. Reacciona vigorosamente con agentes oxidantes.*
- 4. La mezcla explosiva que puede formar con el aire está entre 3.6 y 2.5% v/v, cloruro de vinilo/aire y, solo se requiere del 12% de oxígeno para su ignición. (15)*

## **PROPIEDADES TOXICOLÓGICAS**

*La inhalación del gas, en altas concentraciones produce dolor de cabeza, vómitos y a largo plazo es un cancerígeno del cerebro. También puede funcionar como anestésico. Es un irritante severo de la piel, ojos y mucosas. Puede afectar el sistema circulatorio y los huesos. (20)*

## **MANEJO EN LA INDUSTRIA**

*Aunque el cloruro de vinilo solo se polimeriza en presencia de iniciadores que producen radicales libres, normalmente se estabiliza para su almacenamiento y envío. Normalmente se usan estabilizadores como el fenol, terbutilcatecol e hidroquinona, en concentraciones que varían de 50 a 500 ppm. Antes de la polimerización se elimina el estabilizador por lavado con líquidos de alto pH o por destilación. El cloruro de vinilo no forma peróxidos por auto-oxidación tan fácilmente como el butadieno, sin embargo, los cilindros aprobados para su transporte y los carros tanque llevan sistemas de alivio de presión. El volumen máximo de llenado es de 84% para cilindros y 87% para vagones tanque para la clase ICC-105 A. (9)*

## ***CAPITULO II***

## **A. MARCO GENERAL SOBRE MEMBRANAS.**

*Durante los últimos dos siglos, la ciencia y la tecnología han desarrollado una multitud de técnicas de separación, tales como la destilación, precipitación, cristalización, extracción, adsorción e intercambio iónico y recientemente esos métodos han sido sustituidos en muchos casos, por procesos que utilizan membranas como barreras separadoras.*

*Si bien, las membranas y los procesos por membrana fueron primeramente introducidos como herramientas analíticas en laboratorios bioquímicos y biomédicos, ahora se han desarrollado rápidamente dentro de los procesos industriales con gran impacto comercial. ( 21)*

*En la actualidad las membranas son usadas a gran escala para producir agua potable a partir de agua de mar, purificar efluentes industriales y soluciones macromoleculares en las industrias farmacéutica y alimenticia, para remover urea y otras toxinas del torrente sanguíneo y riñones artificiales.*

*Las membranas cuentan con variadas características, son técnicamente simples y más eficientes que las técnicas convencionales de separación, una membrana puede ser hecha a la medida y ajustada para una tarea específica.*

*La investigación y desarrollo de los procesos por membrana requieren de la cooperación de varias disciplinas científicas:*

*Químicos, desarrollando nuevos materiales y estructuras, Físicoquímicos y Matemáticos, describiendo las propiedades de transporte de las membranas mediante el uso de modelos matemáticos e, Ingenieros Químicos diseñando procesos de separación a gran escala para aplicaciones prácticas.*

## **B. FUNDAMENTOS**

*Una definición completa y precisa de una membrana es bastante difícil debido a la diversidad de aplicaciones y estructuras. En el más amplio sentido, una membrana sintética es una barrera que separa dos fases y evita el transporte de ciertas especies químicas de una manera específica.*

*Una membrana puede ser homogénea o heterogénea, simétrica o asimétrica en su estructura, sólida o líquida y posiblemente neutral, llevando consigo cargas positivas o negativas o tener grupos funcionales con enlaces específicos.*

*El rango del espesor de una membrana varía de un poco menos de 100 nm a más de 1 cm. La resistencia eléctrica varía de miles de megohms a una fracción de ohm.*

*El transporte de masa a través de una membrana puede ocurrir vía difusión individual de moléculas o vía convección inducida por una diferencia de concentraciones, presión, temperatura o potencial eléctrico.*

*La descripción de lo que es una membrana suele ser mejor cuando se define en términos de su función que de su estructura. Algunos materiales, tales como revestimientos protectores y materiales de empaque, exhiben propiedades de membranas y son, de hecho, membranas. Todos los materiales que funcionan como membranas tienen una característica en común : obstruyen el paso de diferentes sustancias químicas de una forma muy específica. ( 17 )*

*Las membranas que permiten el paso de cierta sustancia son permeables a esa sustancia, aquellas que no lo permiten son impermeables y aquellas que permiten el paso de varias sustancias al mismo tiempo pero, a diferentes velocidades a través de ella son semipermeables.*

### C. ESTRUCTURA DE LAS MEMBRANAS

*Si bien, las membranas sintéticas varían ampliamente en su estructura física y función, pueden ser clasificadas convenientemente en cinco grupos:*

#### 1) Membranas microporosas.

*Tienen una estructura muy simple, se parece a un filtro sólido con poros bien definidos, de un diámetro de 20 milimicras a 2 nm. Estas pueden ser fabricadas con cerámicas, grafito, metales, óxidos de metales y polímeros. Su estructura puede ser simétrica ( el diámetro de los poros no varía en toda la sección transversal de la membrana ) o asimétrica ( el diámetro de los poros se incrementa desde un lado de la membrana hasta el otro en un factor de 10 a 1000 ). Las membranas microporosas se utilizan en procesos de microfiltración, ultrafiltración o diálisis para separar componentes que difieren marcadamente en tamaño o masa molecular. ( 17 )*

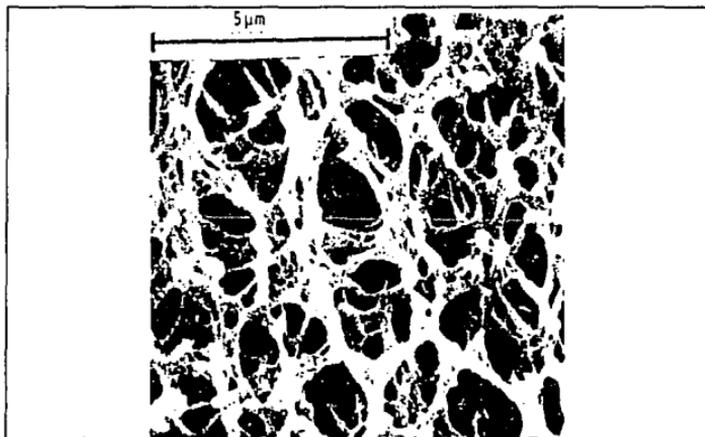


Figura 5. Superficie de una membrana microporosa de nitrato de celulosa.

## **2) Membranas homogéneas.**

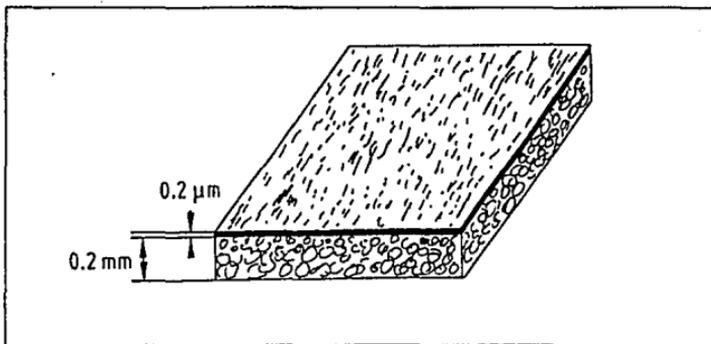
*Una membrana homogénea es una película muy delgada, de 10 a 50 milimicras, sólida o líquida y muy densa, a través de la cual, las moléculas son transportadas mediante un gradiente de potencial eléctrico, concentración o presión. La separación de la mezcla está directamente relacionada con la rapidez de transporte en la membrana. Una propiedad importante de las membranas homogéneas es que especies químicas de tamaño similar y por tanto difusividad similar, pueden ser separadas eficientemente cuando la solubilidad, para cada especie en la membrana, es diferente. Pueden ser preparadas a partir de polímeros, metales y aleaciones de metales, son usadas principalmente en procesos como la ósmosis inversa, separación gaseosa y pervaporación. ( 17 )*

## **3) Membranas asimétricas.**

*La mayoría de las membranas utilizadas en procesos de separación a gran escala, son membranas con estructura asimétrica y con dos propiedades importantes : alta rapidez de transporte de masa y buena estabilidad mecánica. Estas membranas son películas de 0.1 a 1.0 milimicras, porosas, soportadas por una subestructura también porosa, pero, con un espesor de entre 100 y 200 milimicras y cuyos poros son mayores. Las características de separación están determinadas por la naturaleza del material con que fue fabricada la membrana y por el tamaño de poro, sin embargo, la rapidez de transporte a través de la membrana está principalmente determinada por su espesor. Son utilizadas principalmente en procesos de ósmosis inversa, ultrafiltración y separación de gases. ( 21 )*

## **4) Membranas eléctricamente cargadas.**

*Estas membranas son geles que contienen en su interior, cargas positivas o negativas y son comúnmente conocidas como "membranas de intercambio iónico". Pueden ser preparadas a partir de zeolitas, bentonitas y polímeros orgánicos con diferentes grupos funcionales cargados eléctricamente.*



**Figura 6.** Esquema de la sección transversal de una membrana asimétrica.

Existen dos tipos de membranas de intercambio iónico :

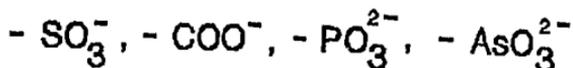
#### **1. Membranas catiónicas**

- Contienen grupos funcionales negativos, los cuales están sujetos en la matriz polimérica y están en equilibrio eléctrico con cationes móviles que se encuentran en los intersticios del polímero. También existen aniones móviles en los intersticios, pero estos están virtualmente excluidos debido a que su carga eléctrica es la misma que la de los iones mezclados en la matriz. Debido a la exclusión de los aniones, estas membranas solo pueden intercambiar cationes.

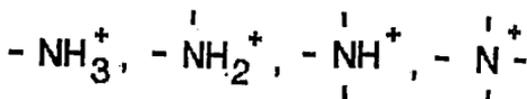
#### **2. Membranas aniónicas**

- Contienen grupos funcionales positivos, los cuales están en equilibrio eléctrico con aniones móviles ubicados en los intersticios del polímero. Estas membranas solo pueden intercambiar aniones.

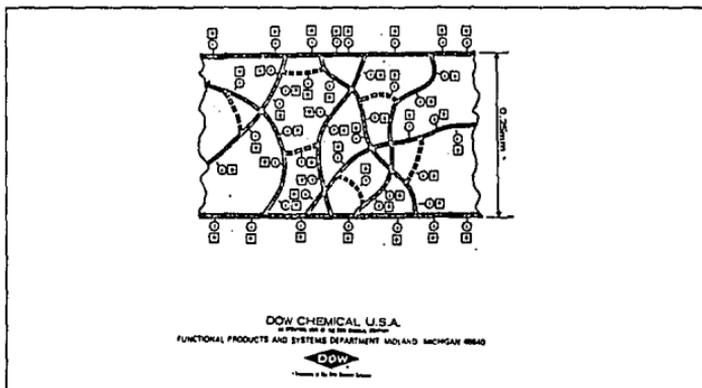
*Grupos mezclados en la matriz de una membrana de intercambio catiónico:*



*Grupos mezclados en la matriz de una membrana de intercambio aniónico:*



*Generalmente estas membranas son preparadas con polímeros hidrófobos, tales como polietileno, poliestireno y polisulfonas. La permeabilidad de estas membranas está determinada principalmente por el tipo y concentración de los grupos funcionales mezclados en la matriz, la resistencia mecánica la aporta el polímero.*



**Figura 7 . Estructura de una membrana de intercambio iónico.**

- Matriz polimérica con cargas negativas mezcladas.**
- Cationes móviles.**
- Aniones móviles.**

## 5) Membranas líquidas.

Las membranas líquidas han ganado importancia en los últimos años, especialmente por su remoción selectiva de iones pesados y disolventes orgánicos en desechos industriales ( 24 ) y por su capacidad para separar eficientemente oxígeno y nitrógeno.( 17 )

El material usado para formar una membrana líquida debe ser completamente inmiscible en el agua, para poder formar la barrera selectiva. La barrera selectiva se forma entre dos fases acuosas o gaseosas, es difícil mantener el equilibrio físico de la barrera mientras ocurre el proceso de separación, de manera que siempre es necesario de un refuerzo que evite la fragmentación de la barrera. Existen dos tipos de membranas líquidas :

1. Al primer tipo de membrana se le conoce como *membrana líquida soportada*, porque, una membrana sólida microporosa se llena con el material líquido selectivo, en donde, la estructura microporosa provee la resistencia mecánica y los poros llenos del material líquido funcionan como barrera separadora.

2. El segundo tipo de membrana líquida se logra mezclando dos sustancias inmiscibles ( aceite y agua ) para formar una emulsión ( gotas de agua en aceite ) estabilizada por un agente surfactante. Esta emulsión es adicionada a una tercera fase ( agua ) comunmente llamada fase continua. ( 21 )

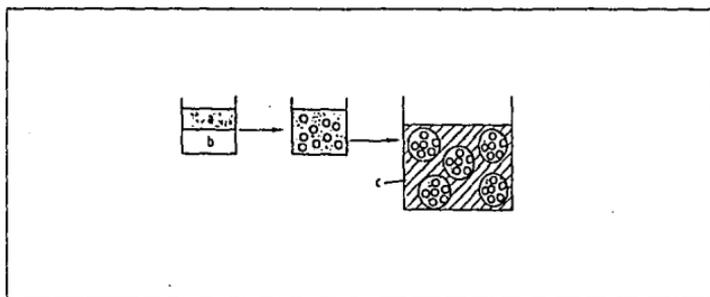


Figura 8. Preparación de una membrana líquida. ( 21 )

#### **D. FUERZAS MOTRICES EN LOS PROCESOS POR MEMBRANA**

*La separación en los procesos por membrana, es el resultado de las diferencias en la rapidez de transporte a través de la membrana, la cual está determinada por las fuerzas motrices, aplicadas a la movilidad y la concentración de cada uno de los componentes de la mezcla. La movilidad está determinada principalmente por el tamaño molecular de cada sustancia y por la estructura física de la membrana. La concentración del soluto en la interfase está determinada principalmente por la compatibilidad química del componente permeado y la membrana.*

*Las fuerzas motrices con mayor importancia en el campo comercial, son aquellas que generan un flujo de materia :*

*1) Presión hidrostática*

*2) Concentración*

*3) Diferencia de potencial eléctrico*

*En un sistema de dos fases ( liq - gas , gas - gas , liq - sol , liq - liq ) separadas por una membrana, una diferencia en la presión hidrostática, puede conducir a un flujo de volumen y a la separación de los componentes si la permeabilidad de la membrana es diferente para cada uno de ellos. Una diferencia en la concentración puede conducir al transporte de materia y a la separación de los componentes cuando sus difusividades a través de la membrana son diferentes. Finalmente una diferencia en el potencial eléctrico conduce también al transporte de materia cuando las partículas cargadas eléctricamente muestran diferentes movilidades en la membrana. La movilidad está determinada principalmente por el tamaño molecular de cada componente y por la estructura física de la membrana que funcione como interfase.*

## **E. PROCESOS DE SEPARACION**

Los procesos de separación por membrana más importantes en la industria son los siguientes:

1) **Microfiltración.** El término *microfiltración* se utiliza cuando partículas con un diámetro de 0.1 a 10 milimicras son separadas de un disolvente o de otros componentes con masas moleculares de 0.1 a  $1 \times 10^{-6}$  g / mol. El mecanismo de separación está basado en las dimensiones de las sustancias. Las membranas usadas en este proceso son de estructura microporosa simétrica, con dimensiones de poro de 0.1 a 10 milimicras, la presión hidrostática es la fuerza motriz empleada para la separación y su rango de operación está entre 0.1 y 5 atm.

2) **Ultrafiltración.** En la ultrafiltración la membrana retiene moléculas y partículas un poco menores a 0.1 mm de diámetro. Generalmente la presión osmótica de la solución alimentada es despreciable y la presión hidrostática usada es de 1.0 a 10 atm; las membranas usadas son de estructura asimétrica con poros de 1 a 10 nm de diámetro. Este proceso se utiliza principalmente en la permeación de soluciones macromoleculares.

3) **Osmosis inversa.** También es llamada *hiperfiltración*, con este proceso se separa un disolvente de una solución formada por macromoléculas, sales o compuestos de masa molecular baja. Si una membrana semipermeable es colocada entre dos compartimientos, uno de los cuales contenga una solución (disolvente y soluto) y el otro contenga al disolvente puro, el disolvente pasará a la solución a través de la membrana, este fenómeno es llamado "ósmosis". La presión exacta que debe ser aplicada a la solución para detener el flujo de disolvente es llamada "presión osmótica". En la "ósmosis inversa", se aplica una presión mayor a la presión osmótica para lograr que el disolvente pase a través de la membrana. Generalmente la presión osmótica posee un límite práctico para el uso de la ósmosis inversa; se requiere una diferencia de 9.86 atm en la presión del sistema y la presión osmótica ( $P - \pi$ ) para operar. Rara vez se usan las membranas a una presión de sistema de 54.28 atm, obteniendo entonces un límite superior para la presión osmótica de 44.41 atm.

Las membranas en ósmosis inversa son empleadas con mayor frecuencia para la desalinación de agua salobre y como purificador de agua de mar. También encuentra aplicaciones en la industria alimenticia, para concentrar sueros, leche y savia de maple; para recuperar sales de agua de desecho y como un precursor para los sistemas de intercambio iónico. Las membranas más utilizadas son de estructura asimétrica.

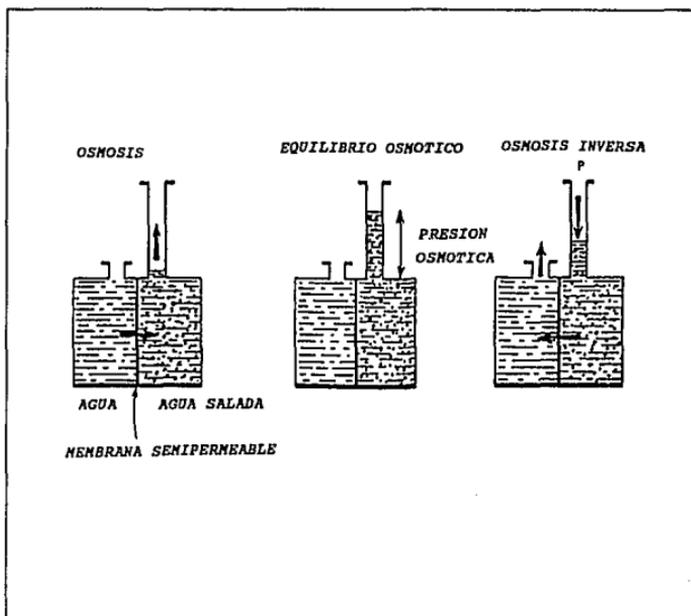


Figura 9. a) Osmosis, b) Equilibrio osmótico, c) Osmosis inversa

4. **Diálisis.** En este proceso uno o más solutos son transferidos de una solución (alimento) a otra (dializado) a través de una membrana, bajo un gradiente de concentración como fuerza motriz. En la figura 10 se puede apreciar un dializador de celdas separadas por membranas dentro de cámaras de soporte. El alimento a purificar es bombeado a través de las cámaras y el fluido purificador es transportado por otro conducto en las cámaras teniendo como opciones de flujo, un flujo a contracorriente, paralelo y completamente mezclado. El tipo de membrana utilizada para este proceso tiene una estructura microporosa simétrica con un radio de poro de 0.01 a 1.0 mm. Principalmente es utilizado para separar sales y microsolutos de soluciones macromoleculares.

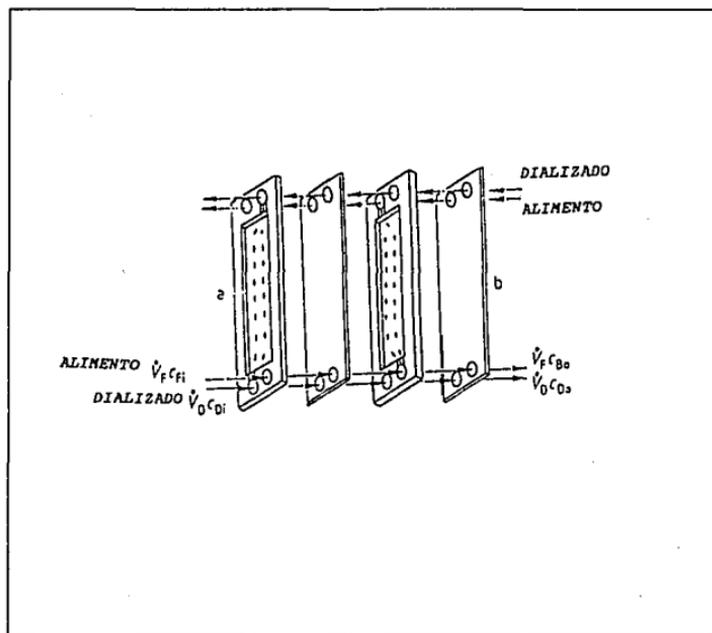


Figura 10. Dializador, a)caja espaciadora b)membrana

5. **Electrodiálisis.** Un diagrama típico del proceso de electrodiálisis se ve ilustrado en la figura 11. El equipo puede estar formado por una serie de celdas, separadas por membranas de intercambio catiónico y aniónico, arregladas de forma alternada entre sí, estas celdas se encuentran entre un cátodo y un ánodo el cual forma un campo eléctrico.

Si una solución iónica (agua y cloruro de sodio) es alimentada a través de las celdas y se aplica un potencial eléctrico, las cargas positivas migrarán al cátodo (-) y las cargas negativas migrarán al ánodo (+). Los cationes pasarán libremente a través de una membrana de intercambio catiónico pero serán retenidas por la siguiente membrana de intercambio aniónico. De la misma manera los aniones pasarán libremente a través de una membrana de intercambio aniónico pero se detendrán en la siguiente.

El resultado general es un incremento en la concentración de iones de las celdas 2 y 4, y una disminución en la concentración de iones de las celdas 1 y 5, la celda 3 es la solución purificada.

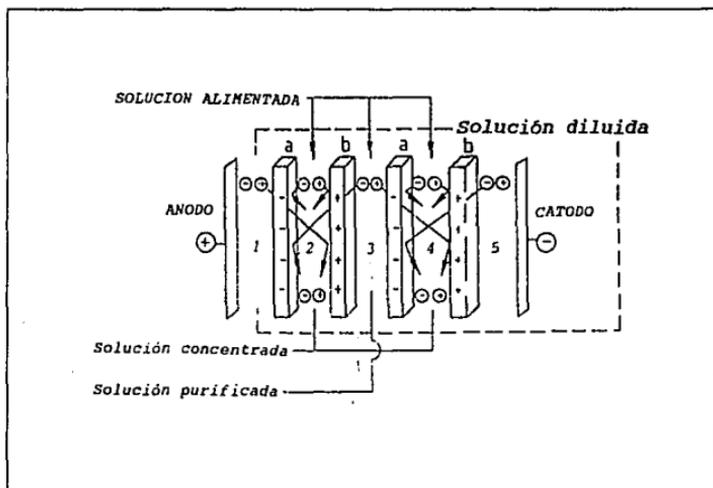


Figura 11. Proceso de electrodiálisis.

a - Membrana de intercambio, catiónico

b - Membrana de intercambio aniónico

6. **Separación de gases.** El proceso de separación de gases por membrana se puede ilustrar en la figura. 12 La mezcla alimentada al equipo de separación es sometida a una presión hidrostática la cual produce el transporte de componentes a través de la membrana. Se obtienen al final del proceso dos productos, uno que es comunmente llamado "acepto" y que contiene el compuesto permeado y otro comunmente llamado "concentrado". Si la membrana posee una alta permeabilidad a alguno de los componentes más que a otros, ese componente se concentrará en el acepto y los demás en el concentrado.

Los gases pueden ser separados tanto en una membrana de estructura microporosa como en una de estructura homogénea. La selectividad de una membrana microporosa es generalmente un poco baja, en cambio la selectividad de una homogénea si es alta.

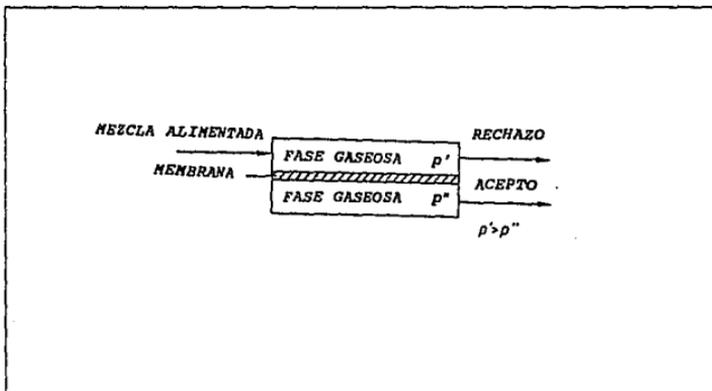


Figura 12. Separación de una mezcla gaseosa.

7. **Pervaporación.** Este proceso se utiliza principalmente para separar compuestos orgánicos volátiles disueltos en líquidos a través de una membrana semipermeable, figura 13, la separación de un gas disuelto en un líquido está principalmente determinada por su presión de vapor y su rapidez de permeación en la membrana.

En la separación de gases la diferencia de potencial químico induce a un gradiente de concentración en el interior de la membrana, esta diferencia en el potencial químico es producida mediante una diferencia de presión hidrostática, en la pervaporación en cambio el gradiente de potencial químico es inducido mediante la aplicación de un vacío en el lado del acepto. El tipo de membrana utilizada para este proceso tiene una estructura asimétrica homogénea teniendo como principal aplicación la separación de mezclas azeotrópicas.

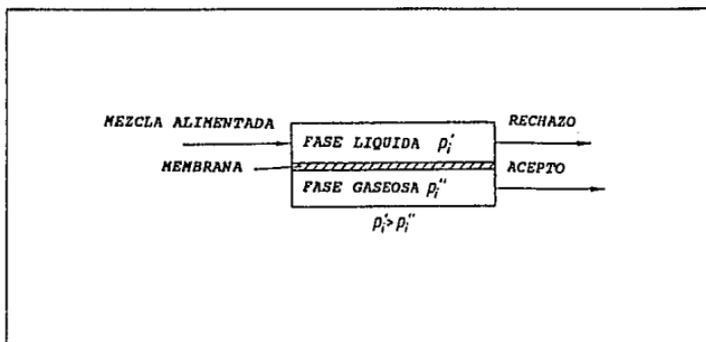


Figura 13. Proceso de pervaporación.  
Membrana asimétrica homogénea.

La separación etanol - agua fue la primera aplicación comercial de la pervaporación.

Normalmente el etanol anhidro, se produce destilando alcohol diluido al 95%, después para obtener alcohol al 99% se lleva a cabo una destilación extractiva o una destilación azeotrópica. Estos métodos requieren de columnas adicionales en la sección de rectificación de la torre y el uso de trenes de destilación para romper el azeótropo. Si bien con la destilación se enriquece etanol eficientemente desde bajas concentraciones hasta moderadamente altas concentraciones ( 80% ) en un pequeño número de etapas de equilibrio, éste incrementa el requerimiento energético conforme se aproxima el punto azeotrópico.

El sistema híbrido mostrado en la figura 14 sustituye a todas las etapas intensivas en energía y costo del proceso convencional, mediante, una unidad de pervaporación. El vapor generado en la sección superior de destilación es condensado y alimentado a la unidad de membrana a una temperatura ligeramente menor al punto de ebullición. El agua es pervaporada preferentemente abandonando al etanol que cada vez se purifica más.

Para sustituir a los calores latentes de vaporización, se diseña un sistema de pervaporación con recalentadores entre las diferentes etapas sucesivas de membrana. Este proceso generalmente se aplica para separar mezclas binarias azeotrópicas tales como soluciones acuosas de alcohol, cetonas y ésteres. La pervaporación es similarmente efectiva para remover agua de líquidos orgánicos mediante una membrana hidrofílica y viceversa, remueve materiales orgánicos de agua mediante una membrana hidrofóbica. La pervaporación podría purificar aguas de desecho con cargas orgánicas y recuperar continuamente productos volátiles orgánicos a partir de soluciones ya fermentadas. El desarrollo en estas áreas está en proceso. (21)

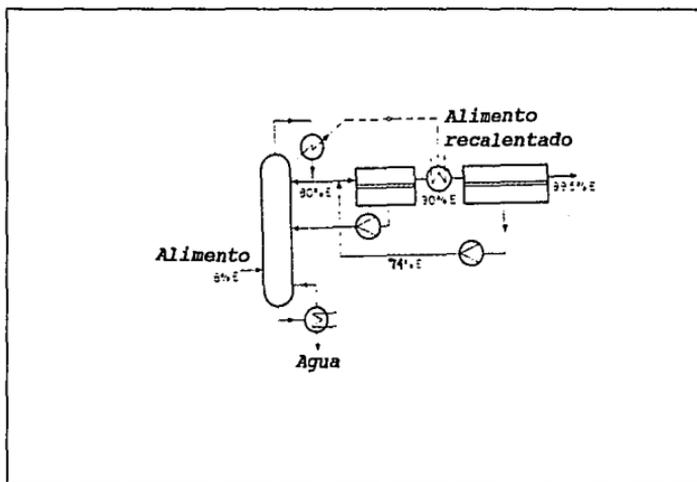


Figura 14. Proceso de pervaporación para la mezcla etanol- agua.

**8. Transporte facilitado.** El transporte de ciertos componentes a través de una membrana se puede facilitar de cuatro maneras:

**I. Mediante un acarreador específico.**

**II. Acoplamiento de dos flujos de masa.**

**III. Acoplamiento de un flujo de masa con uno de calor.**

**IV. Reacción química.**

Los de mayor importancia son los dos primeros ya que se utilizan en la industria para la separación de oxígeno - nitrógeno y para la separación y concentración de iones de metales pesados. Si bien estos transportes no son idénticos si están basados en un mecanismo similar, en ambos casos el transporte es facilitado por un acarreador específico pero en el acoplamiento se requiere de dos flujos, de manera que el transporte del primer flujo funcione como fuerza motriz para el transporte del segundo flujo. En la figura 15-A, se muestra el transporte del componente A mediante el acarreador B, el cual es inmovilizado en la membrana. El transporte acoplado concurrente ocurre principalmente con soluciones que contienen componentes iónicos y se muestra en la figura 15-B. Si un componente A es un anión solamente podrá permear la membrana si es acoplado por un componente con una carga positiva, aún cuando existan más aniones en la mezcla alimentada el acarreador puede ser selectivo solamente de un componente. La figura 15-C muestra el transporte facilitado a contracorriente en el cual el componente A permea la membrana bajo un gradiente de concentración. El flujo del componente A es sin embargo acompañado por el flujo del componente D en dirección opuesta, este tipo de transporte es utilizado principalmente en membranas de intercambio iónico. Si por ejemplo el componente A es un anión y la membrana es aniónica el flujo del componente A podría producir una caída en potencial eléctrico.

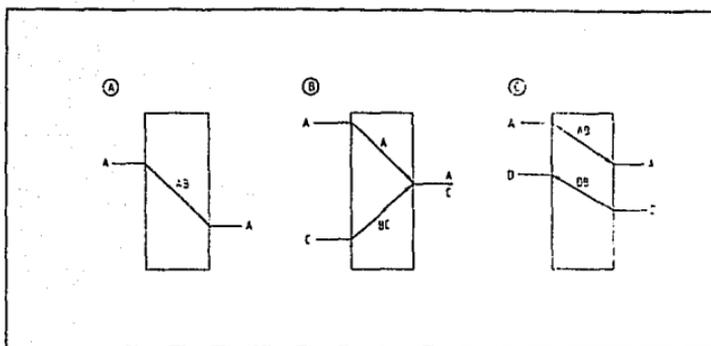


Figura 14. Transporte facilitado.

- a) Transporte acoplado, b) Transporte acoplado concurrente,  
c) Transporte acoplado a contracorriente

9. Destilación por membrana. La separación obtenida por una etapa simple de permeación, puede ser incrementada mediante la adición del número apropiado de etapas en serie para formar una cascada a contracorriente de permeación con, o sin reflujo en el producto concentrado (figura 15).

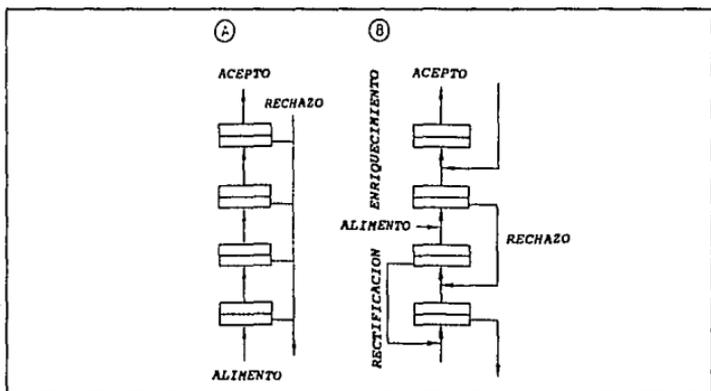


Figura 15. Diagrama de la permeación por cascada.  
a) Permeación sin reflujo. b) Permeación con reflujo.

*En una cascada simple sin reflujo el concentrado (figura 15 a), no es reciclado al proceso de separación, siendo necesario la compresión del permeado antes de pasar a una etapa de separación más alta. En cambio en una cascada con reflujo el concentrado de la etapa n es mezclado con la etapa n-1 y así sucesivamente (figura 15b).*

*Una cascada con reflujo de concentrado consta de una sección de rectificación, donde el producto es enriquecido en el permeado y una sección de agotamiento, en donde el producto es enriquecido en el concentrado.*

*El número de etapas necesarias para un determinado factor de separación puede ser determinado mediante el método de McCabe-Thiele.*

*En analogía a la destilación, un proceso por membrana en cascada puede ser entendido como una columna de destilación por membrana, en donde se produce un enriquecimiento del concentrado en la sección de agotamiento y un enriquecimiento del permeado en la sección de rectificación.*

*Comparado a la cascada normal (sin reflujo), se tiene la ventaja de obtener productos altamente puros en ambas secciones y sin la necesidad de incrementar la presión al permeado conforme avanza cada etapa, por lo que se requiere menos energía para su separación.*

<b>Proceso de separación</b>	<b>Tipo de membrana</b>	<b>Fuerza motriz</b>	<b>Método de separación</b>	<b>Aplicación</b>
Microfiltración	Microporosa simétrica radio de poro: 0.1 a 10 micrómetros.	Diferencia de presión hidrostática 10 a 500 KPa	Debido al radio del poro mecanismo filtración	Clarificación Filtración
Ultrafiltración	Microporosa asimétrica radio de poro 1 a 10 nm	Diferencia de presión hidrostática 0.1 a 1 MPa	Mecanismo filtración	soluciones macromoleculares
Osmosis inversa	Asimétrica tipo película	Diferencia de presión hidrostática 2 a 10 Mpa	Difusión	Soluciones salinas
Diálisis	Microporosa asimétrica	Gradiente de concentración	Difusión convectiva	Microsolutos
Electrodiálisis	radio de poro: 0.01 a 1 micrómetro	Gradiente de potencial eléctrico	Carga eléctrica	Soluciones iónicas
Separación gaseosa	Intercambio	Gradientes de concentración y presión	Solubilidad, difusión	Mezclas gaseosas
Pervaporación	Homogénea asimétrica	Gradiente de presión de vapor	Solubilidad, difusión	Mezclas azeotrópicas
Transporte facilitado	Membrana líquida	Gradiente de concentración	Solución y difusión	Gases
Destilación	Hidrofóbica asimétrica	Gradiente de presión de vapor	Diferencia de presión de vapor	Soluciones acuosas

### ***CAPITULO III***

## **A. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN DEL CLORURO DE VINILO.**

*El proceso de polimerización que se utilizará como ejemplo para este trabajo fue tomado de la revista "Hydrocarbon Processing" (19) y, podríamos decir que es la primera parte de todo el proceso que nos ocupa. La segunda parte del proceso, corresponde al tratamiento del efluente líquido, esta fue tomada de la "Enciclopedia del PVC" (5) y finalmente la tercera parte corresponde a la separación del cloruro de vinilo y el agua, mediante un aparato de separación por membrana para gases disueltos en líquidos. Este aparato fue patentado en Bélgica en 1977, su título es "Apparatus for the Separation of Gases From Liquids" (26).*

### **1. Primera parte: Proceso de polimerización en suspensión del cloruro de vinilo.**

*Para la fabricación de polí(cloruro de vinilo), se requiere de las siguientes materias primas:*

*Cloruro de vinilo, Di(sec-butil)peroxidicarbonato como iniciador, Metilcelulosa y polietilenglicol como agentes de suspensión, Span\* como agente emulsionante y agua.*

*Esta parte puede dividirse en tres secciones:*

- 1) Polimerización del cloruro de vinilo*
- 2) Separación*
- 3) Secado*

*\* Producto registrado por I.C.I. América Inc.*

### **1) Polimerización del cloruro de vinilo.**

*La polimerización del cloruro de vinilo se lleva a cabo en un reactor tipo batch, de acero inoxidable, con agitador de álabes extendidos y camisa de enfriamiento (5). Condiciones de operación:*

*Presión : 7.0 atm    Temperatura : 50 °C*

*El volumen más adecuado para este tipo de reactores podría ser de 12000 a 24000 litros (5), los reactores más grandes dificultan el control de la temperatura y los reactores más pequeños no son rentables. (12)*

*Una secuencia típica de carga al reactor es la siguiente:*

*- Primera carga. El agua es la primera carga depositada al reactor, (corriente 1) su calidad es muy importante, normalmente se usa agua deionizada.*

*Si el agua contiene mucho material iónico, el tamaño y la distribución de las partículas poliméricas se verán afectados y en algunos casos, afecta a la cinética de la reacción. Una variable importante que debe ser cuidada es, la relación agua-monomero:*

$$r = (\text{masa de agua}) / (\text{masa de monómero})$$

*La "r" usada generalmente varía de 1.3 a 2.0, sin embargo, en algunos casos, es necesario ir más allá de ese rango. Si, por ejemplo, se requiere de partículas poliméricas con una porosidad muy alta, una "r" un poco mayor a 2.0 es imperativa. El agua, además de servir como dispersor del monómero, ayuda en el control de la temperatura. Una "r" menor a 1.3 dificulta este control, debido a que existe mucho material disperso generando calor y existe poca agua distribuyéndolo. (5)*

*-Segunda carga. La segunda carga es el agente de suspensión, (corriente 2) éste, puede ser agregado con un pulverizador o como solución. El sistema de suspensión es el corazón del proceso, debido a que las características hidrofóbicas-hidrofílicas de los agentes de suspensión son factores clave en la determinación de las propiedades de la resina. La concentración más adecuada para un agente de suspensión varía entre 0.05 y 0.5 partes de agente de suspensión por cien partes de monómero.*

*- Tercera carga. El iniciador es la tercera carga adicionada, (corriente 3) su cantidad y naturaleza es de primordial importancia. Un criterio primordial en su selección es, la seguridad en el manejo, especialmente de todos los azo-compuestos y peróxidos. Muchos de ellos son inestables y es necesario mantenerlos a bajas temperaturas, sin embargo, algunos pierden su actividad rápidamente si son almacenados alrededor de -17.77 °C, por lo que es recomendable mantenerlos a ventilación constante. Otra consideración importante es la capacidad de enfriamiento de la camisa. Debido a que esta reacción de polimerización es altamente exotérmica (-22.6 a -27.5 Kcal/gmol), (12) es necesario extraer el calor eficientemente para mantener constante la temperatura de reacción (54 °C), de otra manera se podrían llevar a cabo reacciones secundarias que producirían partículas poliméricas de bajo peso molecular no deseables.*

De esto, es preferible usar un iniciador que favorezca una generación de calor uniforme a uno que favorezca una generación de calor rápida e incontrolable.

Después de haber adicionado el iniciador, el reactor es conectado a una línea de vacío, se sella y se evacúa todo el oxígeno existente dentro del sistema.

- Cuarta carga. Una vez evacuado el reactor, el monómero es sometido a una presión de 7.0 atm para poder ser introducido al reactor en forma líquida (corriente 6). Es entonces, cuando inicia la agitación dentro del reactor, ciertos productores inician el calentamiento después de que se ha alcanzado un equilibrio dinámico en la mezcla, otros no esperan a que el equilibrio se establezca, en cambio, utilizan agua caliente en la mezcla inicial, reduciendo así el ciclo de operación del reactor.

Una vez alcanzada la temperatura de polimerización, inicia la reacción y agua fría sustituye al vapor en la camisa, tratando de mantener constante la temperatura alcanzada, en ciertas ocasiones se permite que la temperatura se exceda en 9 grados durante el inicio de la reacción. (12) El monómero polimeriza en presencia de radicales libres:

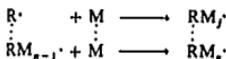
Inicio.



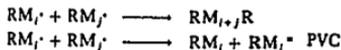
Polimerización.



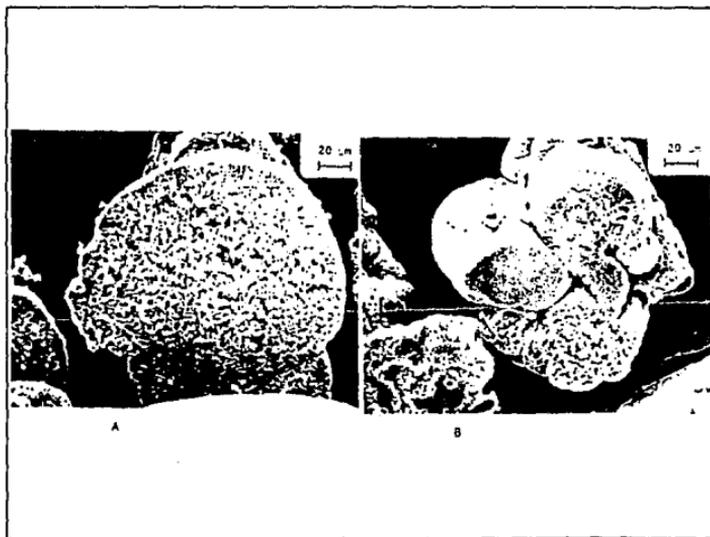
Transferencia  
de cadena.



Terminación.



Después de 6 horas se llega a un 70% de la conversión, el polímero se encuentra suspendido en la mezcla como partículas, prácticamente todo el monómero que no reaccionó se encuentra ocluido en la fase sólida (polimérica) y una pequeña fracción se encuentra en la fase gaseosa, la presión empieza entonces, a decaer. Arriba del 70% de la conversión, la polimerización se lleva a cabo en la fase sólida con el monómero adsorbido. La reacción se torna lenta, hasta llegar a una presión de 0.7 atm aproximadamente, formandose cadenas poliméricas muy largas y una resina baja en porosidad. Generalmente se desea un polímero con alta porosidad porque realmente es más fácil separar el monómero adsorbido en la fase polimérica y en el momento de incorporar el plastificante a la resina, este se integra mejor. (12) En otros casos el monómero ocluido se encuentra concentrado solamente en ciertas regiones y al reaccionar no forma una resina uniforme en porosidad, como se puede apreciar en la figura ( 17 ).



**Figura17. Sección transversal de una resina de PVC.**

- a) Resina porosa uniforme.
- b) Resina con regiones gelificadas.

*La reacción puede ser detenida por enfriamiento, con agua fría a través de la camisa. Si la reacción es llevada a un 95% de la conversión, el ciclo de polimerización puede durar aproximadamente 12 h. Al final tenemos un 10% de monómero sin reaccionar, solvatado en la fase polimérica (12), el resto está repartido en la fase líquida y gaseosa.*

## **2. Separación.**

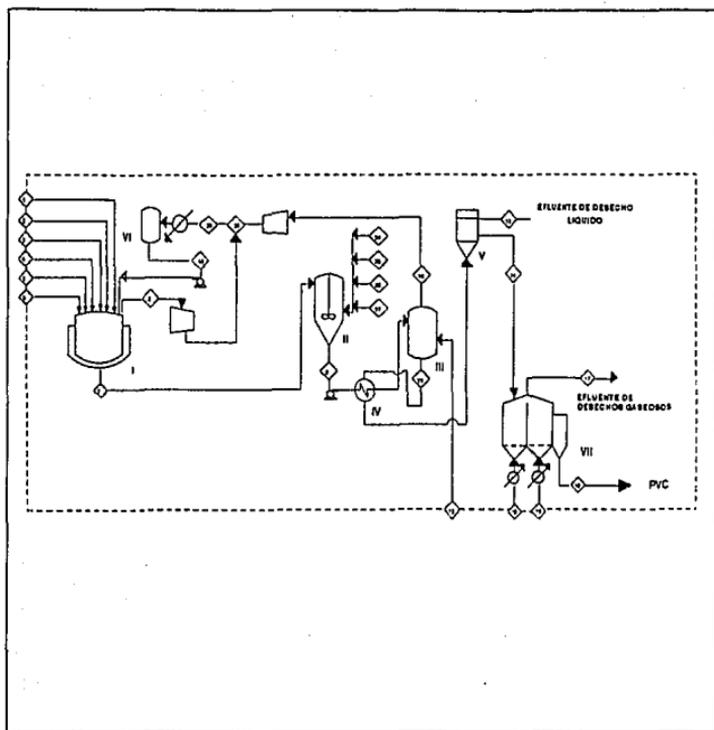
*El monómero gaseoso que no reaccionó se extrae con vacío y la mezcla resinosa formada se envía a un tanque mezclador (II) junto con el agua y aditivos. (5) En este tanque se mezcla el flujo de materia proveniente de los cinco reactores. Después del tanque, la mezcla se calienta al pasar por un cambiador de calor (IV) y se envía a una columna vertical de remoción con vapor de agua y vacío (III). En esta sección el 50% del monómero adsorbido en la fase sólida, es removido con vapor de agua y enviado a un tanque de almacenamiento de cloruro de vinilo (VI).*

*La mezcla resinosa pierde calor en el cambiador (IV) y pasa a una centrífuga (V). Esta separa un 75% del agua y un 15% de partículas poliméricas de muy bajo peso molecular y las envía a la sección de tratamiento de efluentes líquidos (corriente 13). La corriente 14 lleva consigo a la resina, agua y una fracción de monómero disuelta en ambas fases (líquida y sólida).*

## **3) Secado.**

*La corriente No. 14 es enviada a una cámara secadora de lecho fluidizado. Esta cámara cuenta con dos etapas de secado con las cuales, se evapora el 99.7% (en peso) de todo el contenido de agua. En la primera etapa hay un intercambiador de calor a través del cual fluye por dentro agua a 104° C y por fuera aire también a 104 °C. Finalmente el producto es separado en un ciclón, seleccionado por tamaño y enviado a almacenaje. El producto final consta de partículas con un diámetro de 0.01 cm. (5)*

*El proceso de polimerización por suspensión ha sido la columna vertebral en la industria del PVC por muchos años. En la figura ( 18 ) se muestra el diagrama de flujo de proceso. (19)*



*Figura 18. Diagrama de flujo de proceso.  
Producción de pvc.*

**2. Segunda parte: Proceso para el tratamiento del efluente líquido.**

*Esta segunda parte se puede dividir en tres sistemas:*

- 1) Sistema de tratamiento primario.*
- 2) Sistema de tratamiento secundario.*
- 3) Sistema de retención de sólidos.*

### 1) Sistema de tratamiento primario.

Este sistema consta de una homogeneización del efluente de desecho, coagulación química, floculación de sólidos y separación, control del pH y adición de nutrientes (equipos VIII, IX, X). El efluente de desecho (corriente 13) proveniente de la centrifuga (V) contiene monómero de cloruro de vinilo, partículas poliméricas de bajo peso molecular, sales orgánicas e inorgánicas, ácidos orgánicos, dispersante, agentes humectantes e iniciador. Esta corriente entra a un tanque igualador (VIII) en donde se lleva a cabo una homogeneización mecánica de la mezcla. Después pasa a un sedimentador (IX), en donde se adiciona cloruro férrico y un coagulante para favorecer la aglomeración de las partículas poliméricas y poderlas separar por gravedad. Con esto, es posible separar aproximadamente el 96% de las partículas poliméricas, el resto flota y pasa a la siguiente etapa con el líquido. Separar estas partículas antes de pasar al segundo sistema de tratamiento es muy conveniente, debido a que los sólidos poliméricos afectan a los microorganismos biológicos (usados en la siguiente etapa), impidiendo la transferencia de oxígeno hacia ellos. Un coagulante ayuda podría ser usado para favorecer la formación de partículas grandes y lograr una remoción más efectiva. Se ha encontrado que el cloruro férrico es más efectivo que el cloruro de aluminio. Antes de que el efluente entre al sistema de tratamiento secundario, este es neutralizado a un pH entre 6.5 y 8.5 para proveer las condiciones óptimas de crecimiento de la población biológica. Además como el efluente es deficiente en nitrógeno y fósforo, es necesario adicionar suplementos nutritivos para asegurar la vida. Todo esto se lleva cabo en el tanque X.

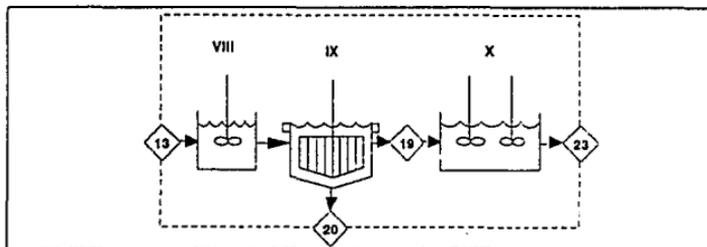


Figura 19. Diagrama de flujo de proceso.  
Sistema de tratamiento primario.

## 2) Sistema de tratamiento secundario.

La solución sobrenadante que proviene del sedimentador IX y que contiene metilcelulosa, Span, polietilenglicol, monómero y agua, es pasada a un tanque de digestión aerobia (XI). Este tanque de digestión utiliza lodo activado formado por bacterias y otros microorganismos, que se encargan de utilizar el contenido orgánico de los efluentes como alimento y descomponerlo en dióxido de carbono y agua. El oxígeno necesario para proveer la vida de estos microorganismos es proporcionado por un agitador de superficie aereadora.

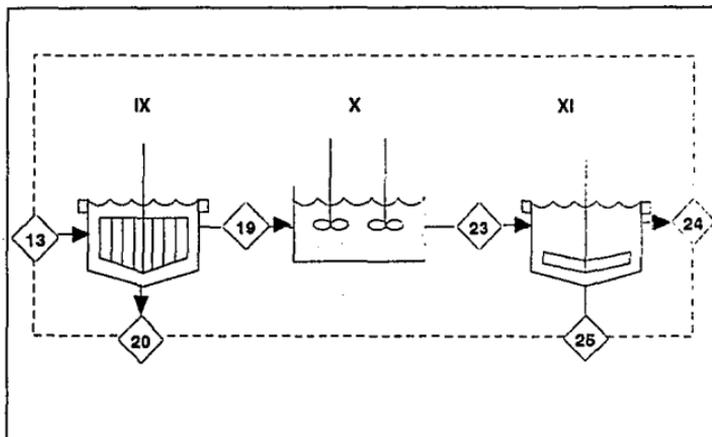


Figura 20. Diagrama de flujo de proceso.  
Sistema de tratamiento secundario.

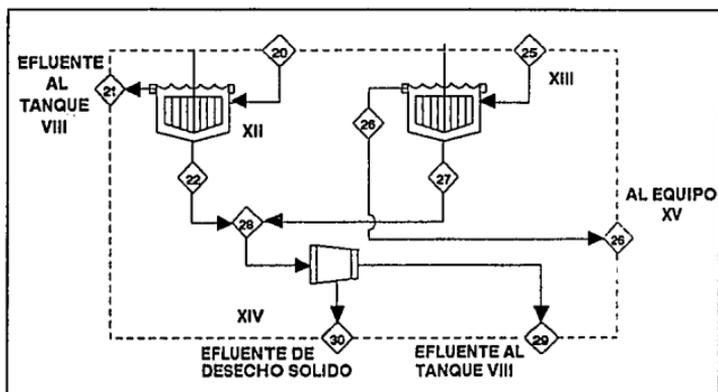
## 3) Sistema de retención de sólidos.

La solución proveniente del tanque de digestión aerobia pasa a un segundo sedimentador llamado " Tanque biológico de sedimento fresco " (XIII) el cual, se encarga de separar por gravedad los sólidos formados y tiene como propósito reoxigenar el sedimento activo de desecho proveniente del tanque de digestión aerobia.

*Si esta etapa no se lleva a cabo, se favorece una condición anaerobia, formandose gas metano y produciendo una masa muy espesa y difícil de manejar. La agitación en este tanque es lenta, formandose una masa compacta, la cual, pasa a una centrífuga (XIV).*

*Los sólidos formados en el primer tanque sedimentador (IX) son pasados por gravedad a un segundo tanque espesador de sedimento químico (XII) el cual, también sirve para reoxigenar la masa formada y evitar la formación de metano. Después esa masa es enviada a la misma centrífuga (XIV).*

*Finalmente en la centrífuga se separa el líquido de los sólidos y se produce un efluente de desecho sólido y uno líquido, este es regresado al tanque VIII.*



**Figura 21. Diagrama de flujo de proceso.  
Sistema de retención de sólidos.**

### **3. Tercera parte: Proceso de separación cloruro de vinilo agua.**

*En la tercera parte del proceso se emplea el equipo de separación por membrana. Este equipo consta de una membrana hidrofóbica compuesta por un soporte de polisulfona y un miembro activo de poli(vinil acetato), montada en una estructura metálica que la mantiene en forma tubular.*

*El funcionamiento de este equipo de separación se describe a continuación:*

" Apparatus for the separation of gases from liquids ", la referencia para encontrarse en el Chemical Abstracts es Vol. 88, numero 193 304a de 1978. Este aparato fue patentado el 31 de Mayo de 1977 en Bélgica, numero 851,002 (Cl. BOID) Messerschmitt-Boelkow-Blohm G.m.b.H., Ger. appl. 2,604,003, 03 Feb 976 6 pp.

**Descripción:**

La aplicación más general de este equipo, se da en la separación de las mezclas líquido-gas, principalmente para compuestos orgánicos disueltos en el agua. Este dispositivo está formado por dos tubos largos, uno mayor que el otro en diámetro, el mayor funcionará como coraza del equipo y recipiente del gas a separar.

El otro tubo (de diámetro menor) es el que soporta a la membrana semipermeable. Esta membrana es intercambiable en vista del compuesto que se vaya a separar. La membrana es soportada por la estructura metálica (también de forma tubular) la cual, tiene como propósito aparte de soportar a la membrana, conducir al alimento (mezcla liq-gas) en un recorrido helicoidal, desde la entrada hasta la salida. Esta estructura tiene orificios cuyo tamaño, no influye en la separación de la mezcla, estos orificios están distribuidos homogéneamente a lo largo de toda la estructura.

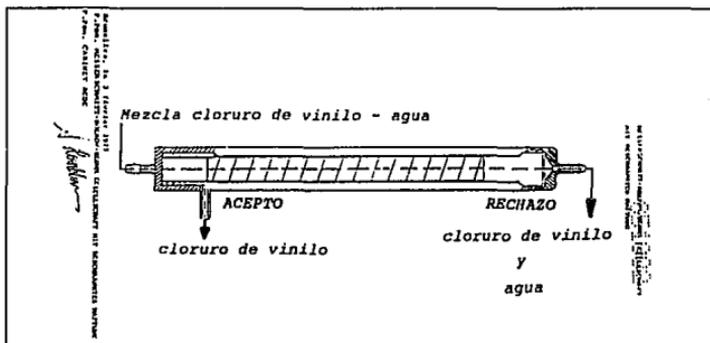


Figura 22. Esquema del equipo de separación por membrana hidrofóbica.

Al conducirse la mezcla a lo largo de toda la trayectoria del tubo, se produce la separación del gas. Esta separación se lleva a cabo a través de la membrana hidrofóbica, la cual, es impermeable al agua y permeable al gas. Este equipo puede manejar un volumen de 13 000 galones por año. Su eficiencia de separación es en promedio del 95.5%. Las dimensiones de este equipo pueden variar de acuerdo a las necesidades de producción. Otra utilidad de este equipo se realiza cuando el tubo separador se rellena con un material adsorbente del gas.

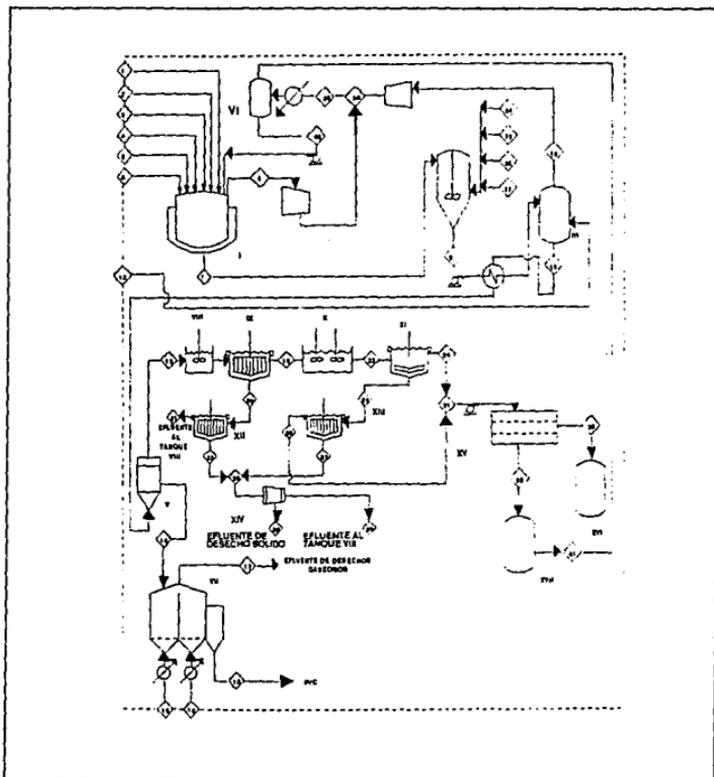


Figura 23. Diagrama de flujo de proceso integrado.

## **B. BALANCE DE MATERIA POR EQUIPOS.**

*Para este trabajo se ha tomado como ejemplo el reactor químico diseñado por Howard F. Rase, publicado en su libro " Chemical Reactor Design for Process Plants " (27). A partir de él, se realizará el balance de materia con los siguientes datos:*

### **Reactor químico para la producción de PVC rígido.**

<i>Tipo batch</i>		
<i>Volumen nominal</i>	5 000	gal
<i>Volumen de diseño.</i>	5 136	gal
<i>U (coef. de transferencia de calor)</i>	95	Btu/hr ft <sup>2</sup> F
<i>T de operación</i>	54.75	°C
<i>Conversión</i>	95	%
<i>Presión</i>	115.5	psig
<i>Tiempo para un batch</i>	6.104	h
<i>Relación agua/monómero</i>	1.5	
<i>Masa de agua</i>	21 698	lb
<i>Masa de monómero</i>	14 465	lb
<i>Numero de reactores</i>	5	

### **Formulación típica en cada reactor para la fabricación de PVC:**

*(6) y (27)*

*Base : 100 % de monómero*

<i>Materia.</i>	<i>% en peso</i>
<i>Agua (medio de dispersión)</i>	150
<i>Span (agente emulsionante)*</i>	0.3
<i>Polietilenglicol (Agente de suspensión)</i>	0.3
<i>Metilcelulosa (Agente de suspensión)</i>	0.4
<i>Di(sec-butil)peroxidicarbonato (iniciador)</i>	0.03775
<i>Cloruro de vinilo (monómero)</i>	100

*\* Producto registrado por I.C.I. América Inc.*

En el diagrama de flujo, se dibujó solo un reactor por simplificación, sin embargo, en el balance de materia se considera la producción de los 5 reactores. Las corrientes 34, 35, 36 y 37 representan en el diagrama de flujo a los cuatro reactores restantes.

**BASE : 6561.32 Kg de cloruro de vinilo.**

Tomando en cuenta la formulación especificada anteriormente, tenemos las siguientes cantidades para cada reactivo y/o aditivo.

**Reactor químico. (I)**

<b>SUBSTANCIA</b>	<b>MASA DE ENTRADA</b>	<b>CORRIENTE</b>
	(Kg)	
Aqua	9842.21	1
Span	19.6839	2
Polietilén glicol	19.6839	3
Metilcelulosa	26.2452	4
Di(sec-butil)peroxidicarbonato.	2.476	5
Cloruro de vinilo	6561.32	6

Debido a que la reacción se completa en un 95 %, tenemos una fracción de cloruro de vinilo sin reaccionar. Esa fracción se disuelve en la fase sólida (PVC), líquida (agua) y gaseosa, por lo tanto, es conveniente tener las siguientes simbologías para su identificación.

***m(cvs) :*** masa de cloruro de vinilo sin reaccionar.

***m(cvs)g :*** masa de cloruro de vinilo gaseosa, sin reaccionar.

***m(cvs)dp :*** masa de cloruro de vinilo disuelta en el polímero, sin reaccionar.

***m(cvs)da :*** masa de cloruro de vinilo disuelta en el agua, sin reaccionar.

***m(cvp) :*** masa de cloruro de vinilo polimerizada (que si reacciona).

Como queremos fabricar PVC rígido, es necesario llevar la reacción a un 95% de conversión. Así, la cantidad de cloruro de vinilo que reacciona es:

$$m(\text{cvp}) = 6561.32 \text{ Kg C}_2\text{H}_3\text{Cl} (95/100) = 6233.25 \text{ Kg de C}_2\text{H}_3\text{Cl}$$

La cantidad de cloruro de vinilo que no reacciona es:

$$m(\text{cvs}) = 6561.32 \text{ Kg C}_2\text{H}_3\text{Cl} - 6233.25 \text{ Kg C}_2\text{H}_3\text{Cl} = 328.06 \text{ Kg C}_2\text{H}_3\text{Cl}$$

El 10% del monómero que no reaccionó se encuentra solvatado en la fase sólida (PVC), (12):

$$m(\text{cvs})_{\text{dp}} = 328.06 \text{ Kg C}_2\text{H}_3\text{Cl} (10/100) = 32.80 \text{ Kg de C}_2\text{H}_3\text{Cl}$$

El 90% de monómero que no reaccionó se encuentra disuelto en la fase líquida y gaseosa, (12):

$$\begin{aligned} m(\text{cvs})_{\text{da}} + m(\text{cvs})_{\text{g}} &= 328.06 \text{ Kg C}_2\text{H}_3\text{Cl} - 32.80 \text{ Kg C}_2\text{H}_3\text{Cl} = \\ &= 295.26 \text{ Kg C}_2\text{H}_3\text{Cl} \end{aligned}$$

Normalmente para su cálculo se necesita la solubilidad del monómero en agua, sin embargo en esta mezcla encontramos que existe la influencia de los agentes tensoactivos y de suspensión. Estos evitan la volatilización del monómero a la fase gaseosa. Por lo que la cantidad de monómero disuelto en el agua es mayor al esperado. Si tuviéramos una mezcla de cloruro de vinilo - agua, la cantidad de monómero disuelta sería:

$$A 20^\circ\text{C} \text{ tenemos } 0.11 \text{ g de C}_2\text{H}_3\text{Cl} / 100 \text{ g de H}_2\text{O} = 0.0011 \text{ g de C}_2\text{H}_3\text{Cl} / \text{g de H}_2\text{O}$$

Como tenemos 9842.21 Kg de H<sub>2</sub>O, entonces:

$$9842.21 \text{ Kg de H}_2\text{O} (1.1 \times 10^{-3} \text{ Kg de C}_2\text{H}_3\text{Cl} / 0.1 \text{ Kg de H}_2\text{O}) = 10.82 \text{ Kg de C}_2\text{H}_3\text{Cl}$$

Entonces tenemos:

$$m(\text{cvs})g = 10.82 \text{ Kg de } C_2H_3Cl$$

$$m(\text{cvs}) - m(\text{cvs})dp = 328.06 \text{ Kg} - 32.80 \text{ Kg} = 295.26 \text{ Kg de } C_2H_3Cl = \\ = m(\text{cvs})da + m(\text{cvs})g$$

$$m(\text{cvs})g = m(\text{cvs}) - m(\text{cvs})da = 295.26 \text{ Kg} - 10.82 \text{ Kg} = 284.44 \text{ Kg de } \\ C_2H_3Cl \text{ en fase gaseosa.}$$

Como podemos observar, 10.82 Kg de monómero equivalentes al 3.6%, se encontrarían disueltos en el agua, si, solo fuera una mezcla de dos componentes, pero, como tenemos agentes tensoactivos y de suspensión en la mezcla, solo un 15% del monómero logra escapar a la fase gaseosa. (6) Entonces la cantidad de monómero disuelta en agua es:

$$m(\text{cvs})da = (295.26 \text{ Kg } C_2H_3Cl) (175/100) = 221.44 \text{ Kg } C_2H_3Cl$$

En fase gaseosa tenemos:

$$m(\text{cvs})g = 295.26 \text{ Kg } C_2H_3Cl - 221.44 \text{ Kg } C_2H_3Cl = 73.81 \text{ Kg } C_2H_3Cl$$

#### REACTOR QUIMICO ( I )

SUBSTANCIA	ENTRADA	SALIDA
	Kg	Kg
Agua	9842.21	9842.21
Span	19.68	19.68
Polietilenglicol	19.68	19.68
Metilcelulosa	26.24	26.24
Dil(sec-butil)peroxidicarbon.	2.476	
Cloruro de vinilo	6561.32	
$m(\text{cvs})g$		73.82
$m(\text{cvs})dp$		32.80
$m(\text{cvs})da$		221.45
$m(\text{cvs})p$		6235.72
Total	16471.60	16471.60

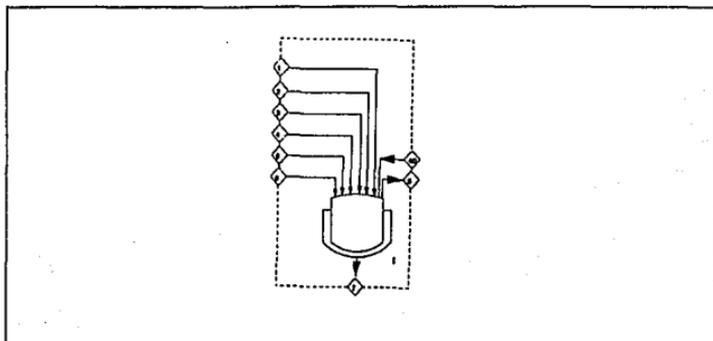


Figura 24. Diagrama del reactor químico.

**TANQUE DE MEZCLADO ( II ).**

*Este tanque, recibe material de todos los reactores, es decir, se alimenta de las corrientes 7, 34, 35, 36 y 37 correspondientes a cada reactor químico. El tiempo de residencia en este tanque es aproximadamente de 30 min. (5).*

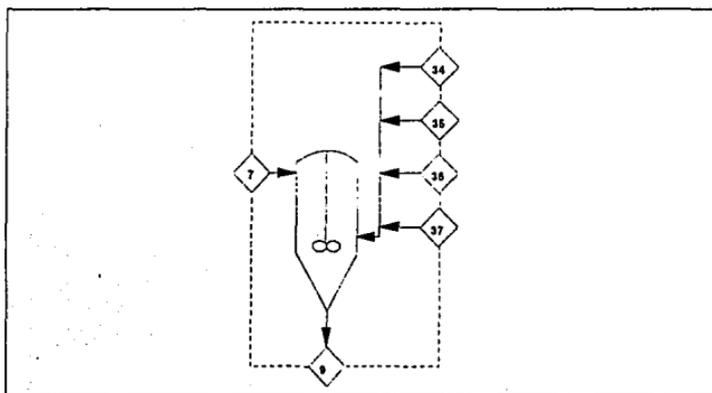


Figura 25. Diagrama del tanque de mezclado.

SUBSTANCIA	ENTRADA					SALIDA
	Kg					
	7	34	35	36	37	9
Agua	9842.21	9842.21	9842.21	9842.21	9842.21	49211.0
Span	19.68	19.68	19.68	19.68	19.68	98.4
Polietilenglicol	19.68	19.68	19.68	19.68	19.68	98.4
Metilcelulosa	26.24	26.24	26.24	26.24	26.24	131.2
m(cvs)g	73.82	73.82	73.82	73.82	73.82	369.1
m(cvs)dp	32.8	32.8	32.8	32.8	32.8	164
m(cvp)	6233.25	6233.25	6233.25	6233.25	6233.25	31166.2
Total	16469.2	16469.2	16469.2	16469.2	16469.2	82345.6

#### TANQUE DE REMOCION ( IV )

En este tanque se opera a 80° C y 27 plg Hg de vacío. Con el vapor es posible separar el 50% del cloruro de vinilo adsorbido en la fase sólida y un 25% del monómero disuelto en el agua, su tiempo de residencia es de 2.0 hr. (19) y (5)

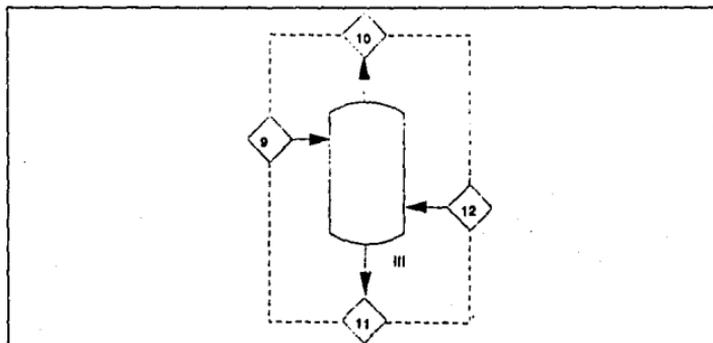


Figura 26. Diagrama del tanque de remoción.

*Masa de monómero separada de la fase acuosa:*

$$m(\text{cvs})da = (221.45 \text{ Kg } C_2H_3Cl) (25/100) = 55.36 \text{ Kg } C_2H_3Cl$$

*Masa de monómero separada de la fase sólida:*

$$m(\text{cvs})dp = (32.80 \text{ Kg } C_2H_3Cl) (50/100) = 16.4 \text{ Kg } C_2H_3Cl$$

*La cantidad de vapor de agua requerida para llevar a cabo la separación, es aproximadamente de 3260 l. Cantidad que debemos incluir en el balance de materia. Entonces a las condiciones de operación dadas:*

*De "Flow of fluids", Crane Co.*

$$@ = 61.76 \text{ lb/ft}^3 = 0.9892 \text{ Kg / l}$$

$$(3260 \text{ l } H_2O) (0.9892 \text{ Kg/l}) = 3225 \text{ Kg de vapor de agua.}$$

SUBSTANCIA	ENTRADA Kg	SALIDA Kg	
		12	11
	9	10	11
Agua	49211.05	3225	52436.05
Span	98.4		98.4
Polietilénglico	98.4		98.4
Metilcelulosa	131.2		131.2
<i>m(cvs)dp</i>	164	82	82
<i>m(cvs)da</i>	1107.25	276.8	830.45
<i>m(cvp)</i>	31166.25		31166.25
Total	81976.5	3225	84842.7

### CENTRIFUGA ( V )

En la centrifuga, el 75% del agua es separada y pasa a formar parte de la corriente No.13. El 15% de la masa polimérica está formada por partículas poliméricas de bajo peso molecular y también se conducen por la corriente No. 13. (19)

SUBSTANCIA	ENTRADA	SALIDA	
	Kg	Kg	
	11	13	14
Agua	52436.05	39327.03	13109.02
Span	98.4	98.4	
Polietilenglicol	98.4	98.4	
Metilcelulosa	131.2	131.2	
<i>m(cvs)dp</i>	82	12.3	69.7
<i>m(cvs)da</i>	830.45	622.8	207.65
<i>m(cvp)</i>	31166.25	4674.9	26491.35
Total	84842.75	44965.02	39877.72

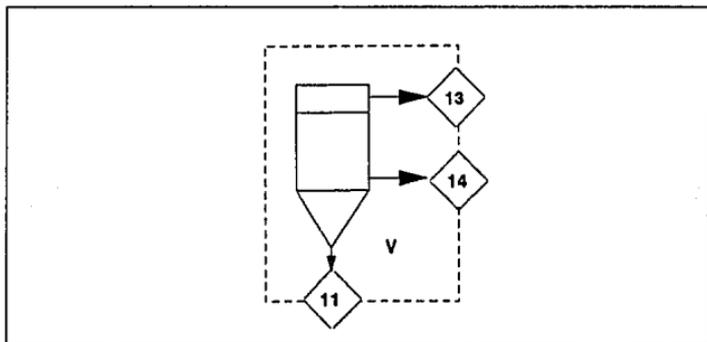


Figura 27. Diagrama de la centrifuga.

**SECADOR DE LECHO FLUIDIZADO. (VI)**

Cuando la resina entra al secador, se evapora el 99.34% del agua, mediante un intercambiador de calor con agua fluyendo y aire caliente. El cloruro de vinilo atrapado en la fase solida es evaporado en un 80%. (19)

SUBSTANCIA	ENTRADA			SALIDA	
	( Kg )			( Kg )	
	14	15	16	17	18
Agua	13109.0			13022	86.52
$m(cvs)dp$	69.7				69.7
$m(cvs)da$	207.65			206.27	1.38
$m(cvp)$	26491.3				26491
Oxígeno		1978.1	506.75	2484.8	
Nitrógeno		7441.4	1906.4	9347.8	
Total	39877.6	9419.5	2413.15	25061	26648.4

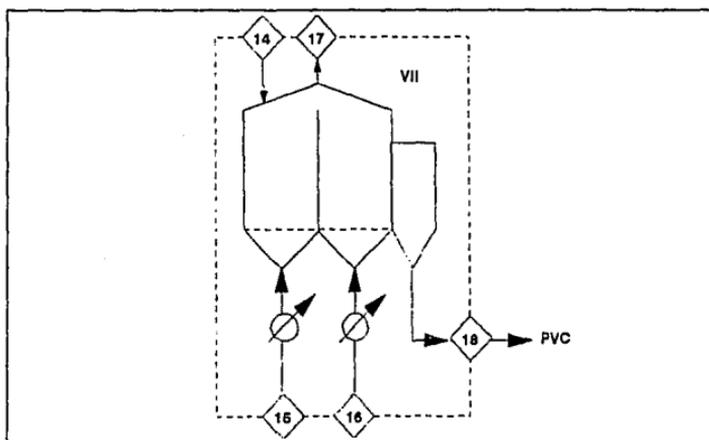


Figura 28. Diagrama del secador de lecho fluidizado.

## 1. IDENTIFICACION DE LOS EFLUENTES DE DESECHO.

Mediante este balance de materia nos podemos dar una idea de la concentración de cloruro de vinilo en cada uno de los efluentes de desecho de este proceso. Los efluentes de desecho son las corrientes No. 13 y No. 17. En la corriente No. 17, se transportan 11 832.6 Kg de aire, 13 022.5 Kg de vapor de agua y 262.03 Kg de cloruro de vinilo, equivalente a una concentración de:

Del Crane Co. " Flow of fluids ", a  $T = 98.88 \text{ }^\circ\text{C}$  &  $\rho = 59.862 \text{ lb/ft}^3 = 0.9588 \text{ Kg/l}$

Para el vapor de agua:

$$(13\ 022.5 \text{ Kg H}_2\text{O}) / (1 \text{ l} / 0.9588 \text{ Kg}) = 22\ 147.10 \text{ l}$$

Para el cloruro de vinilo:

$$(262.03 \text{ Kg C}_2\text{H}_3\text{Cl}) (1000\text{g}/1\text{Kg})(1000\text{mg}/1\text{g}) = 262030000 \text{ mg}$$
$$\text{concentración} = 262030000 \text{ mg} / 22147 \text{ l} = 11\ 831.3 \text{ ppm}$$

En la corriente 13 se transporta Span, polietilén glicol, metilcelulosa, di(sec-butil)peroxidicarbonato, agua y cloruro de vinilo, equivalente a una concentración de cloruro de vinilo en agua de:

Del Crane Co. " Flow of fluids ", a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  &  $\rho = 0.9996 \text{ Kg/l}$

Para el agua:

$$(39\ 327.03 \text{ Kg}) / (1 \text{ l} / 0.9996 \text{ Kg}) = 39\ 342.76 \text{ l}$$

Si tenemos 622.8 Kg de cloruro de vinilo, disuelto en agua:

$$\text{concentración} = 622\ 800\ 000 \text{ mg} / 39\ 342.76 \text{ l} = 15\ 830.12 \text{ ppm}$$

Podemos ver entonces que, estos dos efluentes llevan una gran cantidad de cloruro de vinilo disuelto y se proponen los siguientes procesos para el tratamiento del efluente líquido, corriente No. 13. El primer proceso está basado en principios de fenómenos de superficie, y digestión aerobia. El segundo proceso está basado en el transporte a través de membranas semipermeables.

&  $\rho$  = Densidad del agua

VIII) - SEDIMENTADOR.

Aquí se agrega un agente coagulante y cloruro férrico para separar las partículas poliméricas de bajo peso molecular, mediante la gravedad. El 5% del agua se conduce por la corriente No. 20 y el resto por la No. 19. (19)

SUBSTANCIA	ENTRADA Kg	SALIDA Kg	
		19	20
Agua	39327.03	37760.68	1966.35
Span	98.4	93.48	4.92
Polietilenglicol	98.4	93.48	4.92
Metilcelulosa	131.2	124.64	6.56
m(cvs)dp	12.3		12.3
m(cvs)da	622.8	591.66	31.14
m(cvp)	4674.9		4674.9
Total	44965.02	38263.94	6701.08

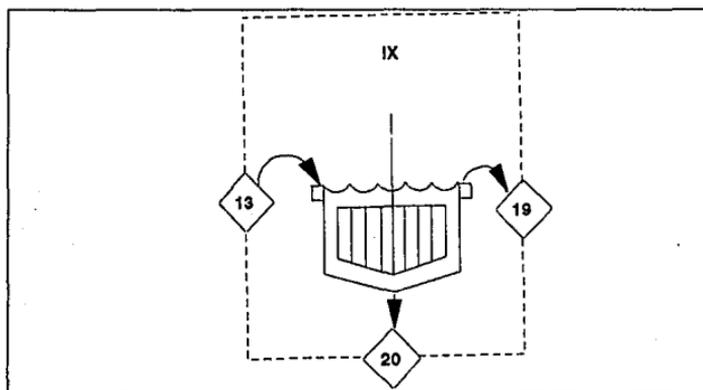


Figura 29. Diagrama del sedimentador.

**(XI) - TANQUE DE DIGESTION AEROBIA.**

Después de que el agua de desecho ha abandonado el sedimentador, pasa a un tanque de mezclado con nutrientes, posteriormente pasa al tanque de digestión aerobia en donde las bacterias transforman el contenido orgánico en dióxido de carbono y agua, de esta manera en la corriente 22 solo tenemos cloruro de vinilo y agua, la cual se une a la corriente 32 para su separación mediante el equipo propuesto. Con el fin de simplificar el balance de materia, no se analizarán las reacciones de oxidación y consideraremos que la masa de cloruro de vinilo disuelto en el agua es degradado en su totalidad por las bacterias. De esta manera ya no tendremos esta masa "m(cvs)da" presente en las corrientes No. 24 y No. 25.

SUBSTANCIA	ENTRADA	SALIDA	
	Kg	Kg	
	23	24	25
Agua	37360.68	35492.64	1868.04
Span	93.48		
Polietilenglicol	93.48		
Metilcelulosa	124.6		
m(cvs)da	1183.32		
Lodos			311.6
Total	38855.6	35492.6	2179.6

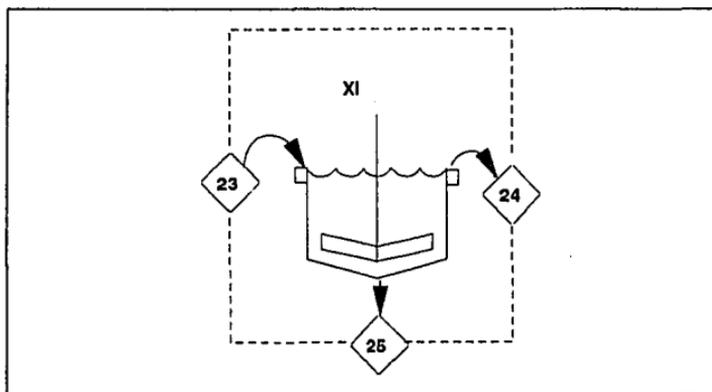


Figura 30. Diagrama del tanque de digestión aerobia.

(XII) - ESPESADOR DE SEDIMENTO QUÍMICO.

Este espesador de sedimento químico, recibe el efluente proveniente del sedimentador, para producir una masa más compacta y con menos agua.

SUBSTANCIA	ENTRADA	SALIDA	
	Kg	Kg	
	20	21	22
Agua	1966.35	1868.03	98.32
Span	4.92	4.67	0.25
Polietilénglicol	4.92	4.67	0.25
Metilcelulosa	6.56	6.23	0.33
m(cvs)dp	12.3		12.3
m(cvs)da	31.14	29.58	1.56
m(cvp)	4674.9		4674.9
Total	6701.08	1913.18	4787.90

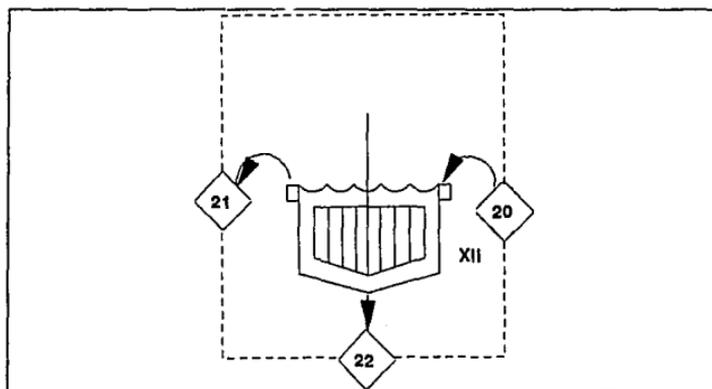
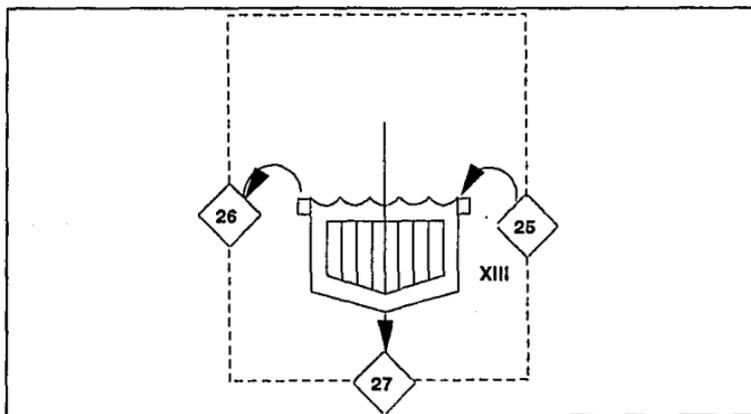


Figura 31. Diagrama del tanque de digestión aerobia.

**(XIII) - TANQUE BIOLÓGICO DE SEDIMENTO FRESCO.**

*El propósito de este tanque es reoxigenar el sedimento activo de desecho, proveniente del tanque de digestión aerobia. Solo el 5% del agua fluye por la corriente No.27. (5)*

SUBSTANCIA	ENTRADA	SALIDA	
	Kg	Kg	
	25	26	27
Agua	1868.04	1774.64	93.4
m(cvs)/da	29.59	28.11	1.48
Lodos	311.6		311.6
Total	2209.23	1802.75	406.48



**Figura 32. Diagrama del tanque biológico de sedimentación fresco.**

**(XIV)- CENTRIFUGA.**

*En esta centrífuga, el 75% del agua es separado y se tiene como resultado un efluente de desechos sólidos (corriente No. 30) y un efluente líquido con aditivos, el cual, será recirculado, enviándolo al tanque VIII.*

SUBSTANCIA	ENTRADA	SALIDA	
	Kg	Kg	
	28	29	30
Agua	191.8	143.85	47.95
Span	0.2465	0.2465	0.0617
Polietilén glicol	0.2465	0.2465	0.0617
Metilcelulosa	0.335	0.2512	0.0838
m(cvs)dp	12.3		12.3
m(cvs)da	3.105	2.32	0.785
m(cvp)	934.98		934.98
Lodos	311.5		311.5
Total	1454.54	146.79	1307.72

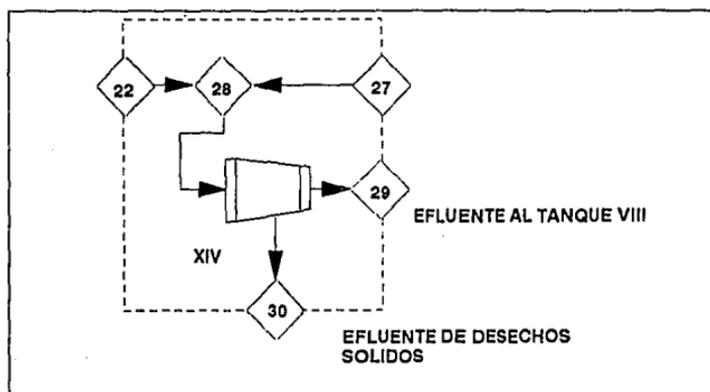


Figura 33. Diagrama de la centrifuga.

(XV) - EQUIPO DE SEPARACIÓN POR MEMBRANA HIDROFÓBICA.

Este equipo, puede manejar volúmenes de 13 000 galones por año, a una presión de operación de 225 psig y con una eficiencia en la separación del 95%. ( 26)

Como anteriormente se mencionó, la base tomada para este balance de materia es 1 batch, entonces, consideraremos como entrada:

35 492.64 Kg de agua

562.07 Kg de cloruro de vinilo

Si tenemos una eficiencia de separación de 95.5%, tenemos:

$$(562.07 \text{ Kg de CV}) ( 95.5/100 ) = 536.77 \text{ Kg de CV}$$

Así después de la separación en la corriente No. 32 tendremos:

35 492.64 Kg de H<sub>2</sub>O y 25.31 Kg de C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl

cuya concentración es de 712.82 ppm de C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl en agua.

SUBSTANCIA	ENTRADA	SALIDA	
	Kg	Kg	
	31	32	33
Agua	35492.64		35492.64
m(cvs)da	562.07	536.77	25.31
Total	36054.71	536.77	35517.95

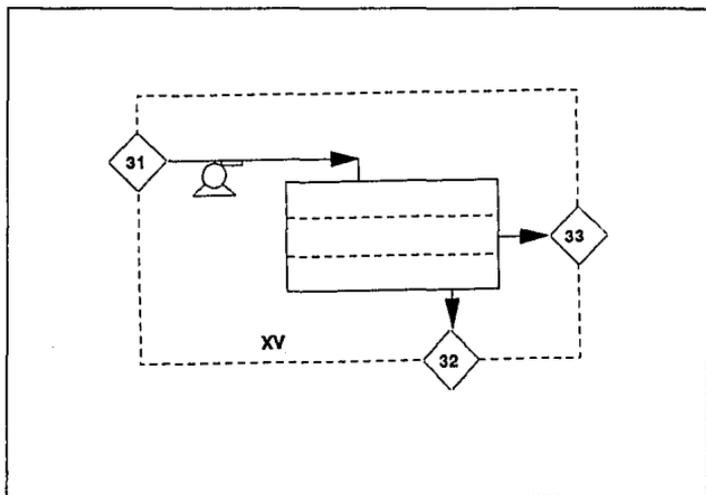


Figura 34. Diagrama del equipo de separación por membrana. Mediante el proceso de pervaporación.

### C. ANALISIS DE RESULTADOS

Con el balance de materia ya realizado, podemos hacer un cálculo para obtener la cantidad producida anualmente tanto de efluentes de desecho como de poli(cloruro de vinilo).

Para este cálculo, es necesario el valor del tiempo de residencia en cada uno de los equipos. ( 6 )

BASE : 1 Batch

EQUIPO	TIEMPO DE RESIDENCIA (hr)
Carga	0.25
Reactor químico (I) Reacción	6.104
Descarga y evacuación	0.25
Tanque de mezclado (II)	0.50
Tanque de remoción (III)	2.00
Centrifuga (IV)	1.50
Secador de lecho fluidizado (VII)	2.00
Igualador mecánico (VIII)	0.25
Sedimentador (IX)	1.00
Adición de nutrientes (X)	0.25
Digestión aerobia (XI)	6.16
Espesador químico (XII)	1.00
Espesador biológico (XIII)	1.00
Centrifuga (XIV)	1.50
Equipo - membrana (XV)	3.00

A continuación se realizará el cálculo del contenido de cloruro de vinilo en los efluentes sólido, líquido y gaseoso.

Tomando en cuenta solo días hábiles tenemos que los días de trabajo efectivos al año son 303 días. Además para realizar la limpieza de todos los equipos se toman 4 días en los que no se produce PVC.

Días del año	365
Días no hábiles:	- 58
Días para limpieza de todos los equipos:	- 4
Total:	303

### **Producción de PVC anual.**

*La limpieza de los cinco reactores químicos es llevada a cabo periódicamente en intervalos de 48 hr, es decir, después de cada 4 batches se lleva a cabo una limpieza que dura 6.0 hr.*

*El tiempo de residencia de un batch, desde el reactor químico hasta la corriente No.18 es de 12.0 hr. Tomando en cuenta que después de cada serie de 4 batches, se lleva a cabo una limpieza en los reactores químicos, que dura 6 hr, tenemos:*

$$12.0 \text{ hr} * 4 + 6.0 = 54.0 \text{ hr}$$

*Los días de trabajo al año son 303 días = 7272 hr*

$$(7272 \text{ hr al año}) / (54 \text{ hr}) = 134.66 \text{ series de 4 batches al año}$$

*Con cada serie de 4 batches, tendremos una producción de PVC de:*

$$(26\ 491.36 \text{ Kg}) * (4) = 105\ 965.44 \text{ Kg de PVC}$$

*Al año tendremos:*

$$(105\ 965.44 \text{ Kg de PVC}) * (134.66) = 14\ 269\ 306 \text{ Kg de PVC anuales}$$

### **Efluente de desecho gaseoso.**

*La corriente No.17 es el efluente de desecho gaseoso. El tiempo de residencia de cada batch, desde el reactor químico hasta la salida, es de 12.604 hr y la producción de efluente gaseoso es de 25061.42 Kg. Tomando en cuenta la limpieza a los reactores, tendremos:*

$$(12.604 \text{ hr}) * (4) + 6.0 \text{ hr} = 56.416 \text{ hr}$$

*Días de trabajo : 303 días = 7272 hr*

$$(7272 \text{ hr al año}) / (56416 \text{ hr}) = 128.89 \text{ series de 4 batches al año}$$

*Con cada serie de 4 batches, tendremos una producción de efluente gaseoso de :*

$$(25061.42 \text{ Kg/batch}) * (4 \text{ batch}) = 100\ 245.68 \text{ Kg}$$

*Al año tendremos :*

$$(100\ 245.68 \text{ Kg}) * (128.89) = 12\ 920\ 665 \text{ Kg de efluente gaseoso al año}$$

***Efluente de desecho sólido.***

*La corriente No.30, es el efluente de desecho sólido. El tiempo de residencia de cada batch, desde el reactor químico hasta la salida es de 20.764 hr y la producción de efluente sólido por batch es de 1307.82 Kg. Tomando en cuenta la limpieza de los reactores químicos, tenemos:*

$$(20.764 \text{ hr}) * (4) + 6.0 \text{ hr} = 89.056 \text{ hr}$$

$$\text{Días de trabajo anuales: } 303 \text{ días} = 7272 \text{ hr}$$

$$(7272 \text{ hr}) / (89.056 \text{ hr}) = 81.65 \text{ series de 4 batches al año}$$

*Con cada serie de 4 batches, tendremos una producción de efluente sólido de :*

$$(1307.82 \text{ Kg/batch}) * (4 \text{ batch}) = 5\ 231.28 \text{ Kg}$$

*Al año tendremos :*

$$(5231.28 \text{ Kg}) * (81.65) = 427\ 134.01 \text{ Kg de efluente sólido al año}$$

***Efluente de desecho líquido.***

*El efluente de desecho líquido (corriente No.31) está formado por la corriente No.24 y la corriente No.26.*

La corriente No.26 es pequeña (1802.7 Kg/batch) comparada con la corriente No.24 (36054 Kg/batch) así que para nuestros fines, solo consideraremos a la corriente No.24 como la corriente que forma en su totalidad a la corriente No.31 (efluente líquido).

El tiempo de residencia, para un batch, desde el reactor químico (I) hasta la salida del equipo (XI) es de 21.264 hr y la producción de efluente líquido (corriente 24) es de 36054.71 Kg/batch.

Para calcular la cantidad del efluente líquido (corriente No.24) necesitamos considerar el tiempo de limpieza de los reactores químicos. Como los reactores se limpian después de cada 4 batches y cada batch dura 21.264 hr tendremos:

$$(21.264 \text{ hr}) * (4) + 6.0 \text{ hr} = 91.056 \text{ hr}$$

$$\text{Días de trabajo : } 303 \text{ días} = 7272 \text{ hr}$$

$$(7272 \text{ hr al año}) / (91.056 \text{ hr}) = 79.86 \text{ series de 4 batches al año}$$

Con la incorporación del proceso para el tratamiento de la corriente No.13, es posible separar este efluente líquido (corriente No.13) en dos nuevos efluentes: uno sólido, formado principalmente por una masa de polímero de bajo peso molecular y lodo (corriente No.30) y otro líquido formado por cloruro de vinilo y agua (corriente No.31).

Con cada serie de 4 batches, tendremos una producción de efluente líquido de:

$$(36054 \text{ Kg/batch}) * (4 \text{ batch}) = 144\ 218.84 \text{ Kg}$$

Al año tendremos:

$$(144218.84 \text{ Kg}) * (79.86) = 11517316 \text{ Kg de efluente líquido al año}$$

Con la incorporación del equipo de separación por membrana, el nuevo efluente líquido (corriente No.31) es separado en 2 nuevas corrientes, la No.32 que contiene cloruro de vinilo y la No.33 que contiene agua.

Al pasar la corriente no. 31 (mezcla  $C_2H_3Cl-H_2O$ ) por el equipo de separación con membrana ( $n=95.5\%$ ) tendremos en la corriente no. 32 (acepto) una cantidad de 536.77 Kg de  $C_2H_3Cl$ /lote y en la corriente no. 33 (rechazo) (35492.64 Kg de  $H_2O$  y 25.31 Kg de  $C_2H_3Cl$ )/lote.

La concentración en esta corriente (no. 33) es de 713.10 ppm de  $C_2H_3Cl$  en  $H_2O$ , ésta todavía es muy alta pues el límite permisible es de 3 ppm. Para llegar a la concentración adecuada se requieren de dos equipos de separación adicionales. La concentración a la salida del primer equipo es de 713 ppm, a la salida del segundo equipo la concentración es de 32.11 ppm y finalmente en la corriente de rechazo del último equipo de separación se llegó a una concentración de 1.46 ppm de  $C_2H_3Cl$  en  $H_2O$ , cantidad aceptable ya sea para evacuar al desagüe municipal o reciclar al proceso.

Finalmente, podemos ver como en esta parte del proceso se llega a un ciclo cerrado si es que se decide reciclar esta última corriente al proceso.

Actualmente, en la Industria Mexicana el efluente de desecho líquido (corriente no. 31) se envía a un tanque de aereación para separar el  $C_2H_3Cl$  del  $H_2O$ . Esta corriente (no.31) se separa en dos corrientes, la no. 32 ( $C_2H_3Cl$  en aire) y la no.33 ( $C_2H_3Cl$  en  $H_2O$ ). Esta operación apenas separa el 20% de todo el  $C_2H_3Cl$  contenido en la mezcla.

El efluente que se desacha al desagüe municipal está representado por la corriente no.33 y tiene un contenido de 449.65 Kg de  $C_2H_3Cl$  por lote.

Si la tonelada métrica de  $C_2H_3Cl$  cuesta 430 dólares (28)\*, entonces el equivalente en nuevos pesos del  $C_2H_3Cl$  evacuado al desagüe es:

NS 716.84 por lote

al año serán:

NS 228,987.36 por año

La instalación de un tren de equipos de separación por membrana en este proceso permite reciclar 562.03 Kg de  $C_2H_3Cl$  por lote, esta cantidad equivale al 8.9% de la masa inicial de monómero usada en el reactor químico.

\* 1 dólar = 3.3552 nuevos pesos. Marzo 07, 1994.

## CONCLUSIONES

- *La contaminación al medio ambiente, por parte de las industrias, tiene un impacto bastante significativo, la utilización de los procesos por membrana se incrementará para resolver este problema.*
- *En los procesos de polimerización la pervaporación resultará ser el proceso más adecuado para separar al cloruro de vinilo disuelto en el agua.*
- *La alta eficiencia en la separación, los bajos requerimientos energéticos y la fabricación a costos cada vez más bajos por el avance de la tecnología, ubicarán a todos los procesos en los que se emplea membrana, en la preferencia de los grandes y pequeños industriales.*
- *Actualmente en las empresas mexicanas, la purificación de efluentes líquidos se lleva a cabo mediante un proceso de aereación. Con este proceso se recupera normalmente el 20% del cloruro de vinilo disuelto en el efluente líquido. Con el proceso propuesto aquí, recuperamos el 95.5% del cloruro de vinilo disuelto. Sin embargo, la concentración del cloruro de vinilo en el efluente líquido (corriente No.33) aún es alta y no cumple con las normas establecidas por la OSHA (Occupational Safety and Health Act). Es necesario entonces, pasar una vez más el efluente líquido por la membrana para alcanzar los niveles establecidos por la OSHA.*
- *Al volver a pasar la corriente de desecho por el equipo de separación por membrana podemos alcanzar un proceso cerrado y volver a utilizar el cloruro de vinilo y el agua como materias primas en el reactor químico.*

## BIBLIOGRAFIA

- 1) *Mendoza G. Flores, Herrera F. Aurelio*  
*"Mexico City's Master Plan for Reuse"*  
*Water Reuse Symposium IV, Washington D.C., 1990*
- 2) *Ing. María del Rosario Iturbide Argüelles.*  
*"Análisis de Remoción de Contaminantes en el Agua"*  
*Pag.4, 1991, Instituto de Ingeniería, Tesis, 1991*
- 3) *"Anuario Estadístico del Plástico"*  
*México y el mundo*  
*Banco Nacional de Comercio Exterior, 1990*
- 4) *Keyworth, D.E.; Mango, P.A.; Patel, P.J. (Tenneco Chem. Inc.)Pasadena*  
*"The Use of Activated Carbon Adsorption for Vinyl Chloride (vcm) Emission Reduction "*  
*Proc.Annu.Ind.Pollut.Conf.*  
*WWEMA, Water Waste Equip. Manuf. Assoc. 4th, 1976*  
*Chemical Abstracts Index, vol.89, 1978, 30051*
- 5) *Leonard I. Nass*  
*Encyclopedia of PVC*  
*Capítulos I, II y III*  
*Editorial : Marcel Dekker, Inc. New York and Basel, 1976*
- 6) *Entrevista*  
*I.Q. Juan Jorge Valdéz F.*  
*Jefe de Control de Calidad*  
*Polycid, S.A. de C. V.*
- 7) *F. Arranz*  
*"Ciencia y Tecnología de los Materiales Plásticos"*  
*Capítulo I, Num. 340, pag. 101*  
*Revista de Plásticos Modernos, Octubre 1984*
- 8) *J.S.Scone*  
*"Chlorine it's Manufacture, Properties and Uses"*  
*Editorial : Reinhold Publishing Corporat. N.Y., U.S.A., Pag. 781 y 801, Capítulo 26, 1962.*

- 9) *Raymond E. Kirk, Donald F. Othmer*  
*"Enciclopedia de Tecnología Química"*  
*Tomo XVI, Pag. 901-906, 1966*  
*Editorial : UTHEA, New York, U.S.A.*
  
- 10) *K.J.Saunders*  
*"Organic Polymer Chemistry"*  
*Pag 95-112, Editorial : Chapman and Hall LTD, 1973*  
*California, U.S.A*
  
- 11) *Jacqueline I. Kroschwitz*  
*Conclse, "Encyclopedia of Polymer Science and*  
*Engineering".*  
*Pag. 1245*  
*Editorial : Wiley-Interscience Publication, 1990*
  
- 12) *Lyle F. Albright*  
*"Processes for Major Addition-Type of Plastics and Their*  
*Monomers" Cap. 7, pag 139,*  
*Editorial : Van Nostrand Reinhold Company,*  
*New York, 1974*
  
- 13) *Thomas, J.C.*  
*"New Improved Bulk PVC Process"*  
*Hydrocarbon Process, 47(11), 1968*
  
- 14) *Jonh J. McKetta, William A. Cunningham*  
*Encyclopedia of Chemical Processing and Design*  
*Vol. 8, Pag. 58 "Chlorinated Solvents to Coal"*  
*Texas, Austin, 1969*
  
- 15) *N. Irving Sax*  
*Dangerous Properties of Industrial Materials*  
*Van Nostrand Reinhold Company, New York 1984*
  
- 16) *Anuario 1991*  
*ANIQ, México, D.F.*  
*Estadístico de la Industria Química Mexicana*
  
- 17) *Barbara Elvers, Stephen Hawkins, Gail Schulz*  
*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*  
*Vol. A-16, 1990*  
*Editorial : John Wiley & Sons Inc.*  
*New York, U.S.A.*

- 18) W.L.Faith, Donald B.Keyes, Ronald L.Clark  
 "Industrial Chemicals" (tercera edición)  
 Pag 805-810, 1965  
 Editorial : John Wiley & Sons Inc. New York
- 19) J.B.Cameron, A.J.Lundeen, J.H.McCulley  
 "Trends in Suspension PVC Manufacture"  
 Hydrocarbon Processing  
 Pag.39-50, Marzo 1980  
 Conoco Chemicals Co. Houston, Ponca city, Okla,
- 20) Richard J. Lewis Jr., N. Irving Sax  
 Hazardous Chemicals Desk Reference  
 Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1987
- 21) H.K.Lonsdale  
 "The Growth of Membrane Technology"  
 Journal of Membrane Science  
 Vol 10, pag. 81-181, 1982
- 22) V.Stannett  
 "Recent Advances in Membrane Science and Technology"  
 Advances in Polymer Science, vol. 32, pag. 99-151, 1979
- 23) A.S. Michaels  
 "Ultrafiltration"  
 Progress in Separation and Purification,  
 Interscience, New York, 1968
- 24) S.A.Stern, P.Meares  
 "The Separation of Gases by Selective Permeation"  
 Membrane Separation Processes, Elsevier Amsterdam,  
 1976
- 25) F. Helfferich  
 "Ion-exchange"  
 Editorial : Mc-Graw Hill, London, 1962
- 26) Messerschmitt-Boelkow-Blohm G.m.b.H. Belg.  
 "Aparatus for the Separation of Gases from Liquids" 851,002  
 (Cl.BOID), 31 May 1977, Ger.Appl. 2,604,003, 03 Feb 1977; 6  
 pp.

- 27) *Howard F. Rase*  
*Chemical Reactor Design for Process Plants*  
*Vol. II: Case Studies and Design Data*  
*Editorial : John Wiley & Sons, Inc.*  
*Texas, Austin, U.S.A.*
- 28) *IQ Raúl Millares*  
*Director de Operaciones*  
*Poliolés, S.A. de C.V.*  
*Conversación telefónica.*
- 29) *C.L. Zhu, C.W. Yuang, J.R. Fried, D.B. Greenberg*  
*Pervaporation Membranes - A Novel Separation*  
*Technique for Trace Organics*  
*Environmental Progress*  
*Vol. 2, No. 2, Pag. 132*  
*University of Cincinnati, Ohio 4522.*
- 30) *S.S. Kulkarni, E.W. Funk, Norman N.Li.*  
*Hydrocarbon Separations with Polymeric Membranes*  
*Recent Advances in Separation Techniques*  
*Vol. 82, No. 250, Pag. 78*  
*Department of Chemical Engineering*  
*Massachusetts Institute Technology*  
*Cambridge, MA 02139.*