

JIFI2018
JORNADAS DE INVESTIGACIÓN
ENCUENTRO ACADÉMICO INDUSTRIAL
FACULTAD DE INGENIERÍA UCV

CADENA PETROQUÍMICA PARA LA PRODUCCIÓN DEL CAUCHO DE ESTIRENO BUTADIENO

Trinidad Volcán de Bego, Natasha Tellería, Samuel Villanueva, Magaly Henríquez

¹ *Centro Nacional de Tecnología Química, Gerencia de Proyectos de I+D+i, Coordinación de Manufactura y Valorización de la Materia Prima (CMV), Complejo Tecnológico Simón Rodríguez. Base Aérea Generalísimo Francisco de Miranda, La Carlota, Caracas, Venezuela. Código Postal 1064. Tel.: (+58-212) 239.81.25, 882.65.61, 555.09.75;*

*publicacionesgpidi.cntq@gmail.com

RESUMEN

Con la finalidad de visualizar el proceso y la ruta petroquímica requerida en la producción del caucho de estireno butadieno ó SBR, materia prima fundamental en la manufactura de cauchos de automóvil, se realizó una investigación sobre las tecnologías aplicadas a nivel mundial. El estudio se basó en la búsqueda estratégica, levantamiento y análisis de patentes, utilizando la base de datos *Patentinspiration*®, lo cual permitió identificar empresas líderes en patentamiento y tecnología de producción del SBR en Europa, China, Corea del Norte, Japón y Estados Unidos. Con respecto a la tecnología predominante, la producción de SBR en solución se impone sobre la de SBR en emulsión para la industria de fabricación de cauchos debido a su mejor resistencia a la abrasión, flexibilidad y capacidad de recuperación después de la deformación además de buen agarre en mojado y baja resistencia al rodamiento. El SBR se fabrica mediante la polimerización del estireno y butadieno y la producción a nivel mundial la realizan empresas petroquímicas totalmente integradas con presencia en toda la cadena de valor desde la refinación de petróleo hasta la fabricación de caucho y plástico, lo que **plantea una oportunidad para la producción local del elastómero mediante el diseño e instalación de nuevos complejos petroquímicos asociados a la alta capacidad de refinación de petróleo y gas instalada en Venezuela.**

Palabras Clave: Tecnología SBR, elastómero butadieno-estireno, cauchos

ABSTRACT

In order to visualize the process and the petrochemical path required in the production of styrene butadiene rubber or SBR, a fundamental raw material in the manufacture of automobile tires, research was carried out on the technologies applied worldwide for its production. The study was based on organized search and analysis of patents, using the database *Patentinspiration*®, which allowed to identify leading companies in patenting and production technology of SBR in Europe, China, North Korea, Japan and the United States. Respect to predominant technology, the production of SBR in solution prevails over SBR in emulsion for the rubber manufacturing industry due to its better resistance to abrasion, flexibility and recovery capacity after deformation as well as good grip in wet and low rolling resistance. The SBR is manufactured by the polymerization of styrene and butadiene and the production worldwide is carried out by fully integrated petrochemical companies with a presence in the entire value chain from oil refining to

SECRETARÍA DE LAS JORNADAS.

Coordinación de Investigación .Edif. Física Aplicada. Piso 2. Facultad de Ingeniería.
Universidad Central de Venezuela. Ciudad Universitaria de Caracas. 1053
Telf.: +58 212-605 1644 | <http://www.ing.ucv.ve>

rubber and plastic manufacturing, which presents an opportunity for the local production of the elastomer through the design and installation of new petrochemical complexes associated with high refining capacity of oil and gas installed in Venezuela

Keywords: SBR technology, butadiene-styrene elastomer, rubbers

INTRODUCCIÓN

Como parte de las actividades conjuntas entre el Centro Nacional de Tecnología Química (CNTQ) y Petroquímica de Venezuela, S.A. (Pequiven), esta última solicitó evaluar alternativas tecnológicas para producir el elastómero SBR o caucho de estireno butadieno, por ser un componente fundamental en la manufactura de cauchos de uso automotor. Con la finalidad de proponer rutas químicas de producción local del elastómero, el CNTQ desarrolló una investigación sobre las tecnologías disponibles, a través del análisis de patentes de plataformas especializadas de la web. Las plantas de manufactura de cauchos de automóviles locales utilizan el caucho de estireno butadieno o SBR de procedencia importada, y por la alta capacidad nacional de refinación instalada, se visualizan oportunidades para la construcción de un complejo petroquímico asociado para producir el estireno y el butadieno requeridos.

METODOLOGÍA

Para el análisis de patentes se utilizó la base de datos *Patentinspiration*[®], con la ecuación de búsqueda "styrene butadiene rubber" para el campo título y el periodo 1998-2018. Los registros obtenidos fueron filtrados por patentes concedidas, uno por familia y por el código IPC C08L9/06, relativo a composiciones de homopolímeros ó copolímeros del estireno. La búsqueda arrojó 68 patentes y luego de la revisión del resumen de la mismas, se seleccionaron 18 patentes relativas al proceso productivo de SBR, eliminando aquellas referidas a las aplicaciones industriales del SBR, como se muestra en tabla 1 a continuación.

Tabla 1. Tabla resumen de ruta de búsqueda de tecnologías de producción de SBR en la base de datos patentes *Patentinspiration*[®]

| Plataforma de búsqueda | Ecuación de búsqueda | Periodo de tiempo | Resultados obtenidos | Documentos seleccionados |
|------------------------|--|-------------------|----------------------|--------------------------|
| Patent inspiration | "Styrene butadiene rubber" AND IPC code C08L9/06 | 1998-2018 | 68 | 18 |

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de las 18 patentes seleccionadas permitió identificar los métodos de producción y las empresas que lideran la investigación y desarrollo del SBR y sus aplicaciones al caucho, con la finalidad de seleccionar la tecnología más adecuada para la producción local del elastómero.

La representación gráfica de empresas con solicitud de patentes en el periodo 1998-2018, permitió visualizar la vigencia e interés de las mismas en patentar tecnología de producción del SBR (figura 1).

SECRETARÍA DE LAS JORNADAS.

Coordinación de Investigación .Edif. Física Aplicada. Piso 2. Facultad de Ingeniería.
 Universidad Central de Venezuela. Ciudad Universitaria de Caracas. 1053
 Telf.: +58 212-605 1644 | <http://www.ing.ucv.ve>

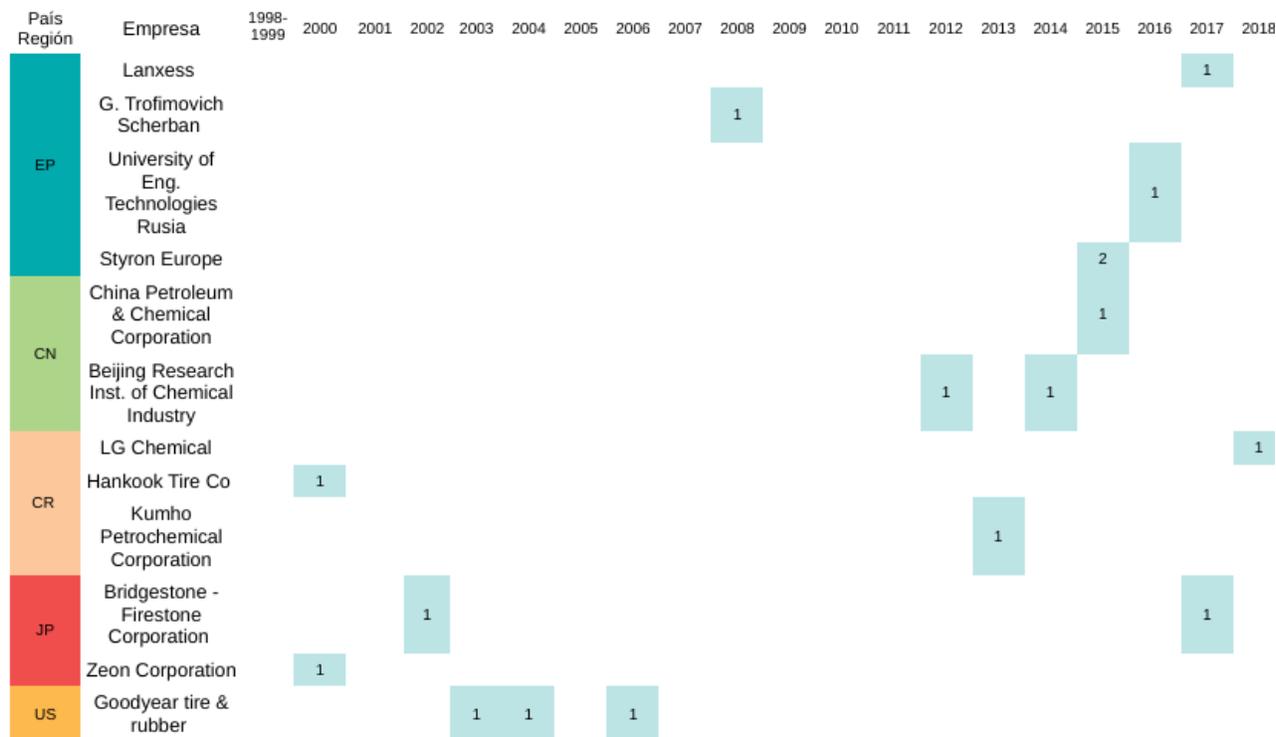


Figura 1. Numero de aplicaciones de patentes sobre tecnología de producción del SBR en el periodo 1998-2018.

Como empresas líderes en investigación y desarrollo, se identificaron a Lanxess, Styron e investigadores rusos desde Europa; Corporacion Petroquimica China en conjunto con la Universidad Tecnológica de Beijing por China; Kumho y LG-Chemicals por Corea y Bridgestone Firestone Corporation LTD por Japon. Empresas pioneras como Goodyear de Estados Unidos y Zeon de Japón, no han emitido patentes en los ultimos 10 años, pero sus tecnologías siguen vigentes.

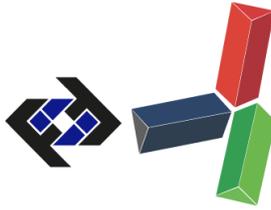
De la revisión de las patentes seleccionadas se visualizó que existen dos tecnologías de producción de SBR: polimerización en solución (S-SBR) y polimerización en emulsión (E-SBR), sin cambios fundamentales en ambos procesos. La investigación se ha orientado a profundizar en la química de las reacciones de polimerización, utilizando diferentes agentes funcionales, nuevos reguladores del proceso de polimerización, diferentes iniciadores y catalizadores de la reacción, como se explica a continuación.

Bridgestone-Firestone [1] y LG Chemicals [2] investigan para mejorar la resistencia a la abrasión de los SBR producidos en emulsión para su uso en neumáticos basados en modificadores del peso molecular o de grupos funcionales durante la reacción de polimerización.

La empresa Kumho [3] introduce un nuevo monómero de epoxi acrilato y estireno mediante reacciones de apertura de anillo con el objeto de aumentar el grupo polar en el copolímero de butadieno y maximizar el grado de compatibilidad con la sílice, la resistencia a la tracción y

SECRETARÍA DE LAS JORNADAS.

Coordinación de Investigación .Edif. Física Aplicada. Piso 2. Facultad de Ingeniería.
 Universidad Central de Venezuela. Ciudad Universitaria de Caracas. 1053
 Telf.: +58 212-605 1644 | <http://www.ing.ucv.ve>



propiedades dinámicas.

Sinopec, conjuntamente a la Universidad Tecnológica de Beijing patentaron la obtención de SBR en solución añadiendo nuevos componentes reguladores en el proceso de polimerización.[4]

Goodyear en el 2003, patentó la producción de SBR en emulsión con características de resistencia al rodamiento y tracción similares a las del SBR en solución. [5]

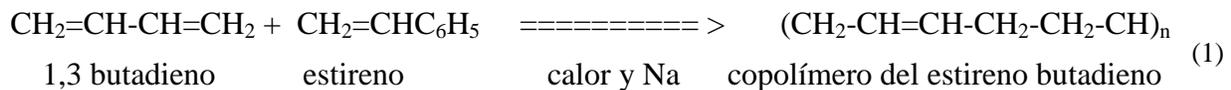
Lanxess desarrolló un copolímero de estireno-butadieno funcionalizado y extendido usando aceite de soja, semilla de algodón, ricino, palma, aceite de linaza, coco, girasol, pino, maíz, oliva, maní, colza, canola, sésamo, salvado de arroz y mezclas. [6]

Desde Rusia se introdujo un método novedoso para extraer el látex de SBR en el proceso por emulsión basado en el uso de un nuevo coagulante y una etapa previa de tratamiento del látex en un campo magnético. La innovación logra disminuir el consumo de coagulantes y de agua de lavado, reduciendo costos e impacto ambiental en el proceso de SBR en emulsión.[7]

La investigadora Eva María Hamann y colaboradores por Styron, desarrollaron SBR en solución basado en el uso de estireno con alto contenido de vinilo y estrecha distribución de peso molecular. [8]

Procesos de producción del SBR.

El caucho de estireno butadieno ó SBR, es un caucho sintético en forma de látex obtenido de la polimerización del butadieno con el estireno en una relación 3:1, de acuerdo a la siguiente formula:



Para la producción de SBR en la industria, se utilizan dos tecnologías: polimerización en emulsión (E-SBR) y polimerización en solución (S-SBR). El S-SBR tiene una mejor resistencia a la abrasión, mejor flexibilidad y capacidad de recuperación después de la deformación, y una menor generación de calor que el E-SBR. El S-SBR se ha desarrollado como una alternativa al de emulsión para producir nuevas calidades de productos y reducir en gran medida el impacto ambiental de la tecnología de emulsión, debido fundamentalmente a emisiones de compuestos orgánicos volátiles en su proceso de producción [9]. Durante los años 60, las compañías Phillips y Firestone produjeron el SBR en solución con la finalidad de disminuir el contenido de estireno, motivado al elevado precio de esta materia prima. Los grados actuales de SBR tienen contenidos de estireno comparables a los del tipo emulsión y además tienen propiedades mecánicas superiores al E-SBR en términos de su resistencia a la tracción y baja resistencia al rodamiento cuando son utilizados para la manufactura de cauchos. [10]

Producción de goma de estireno butadieno en emulsión (E-SBR).

En la figura a continuación (figura 2), se presenta un esquema del proceso industrial de producción del SBR en emulsión el cual inicia con la alimentación continua de monómeros frescos y reciclados a varios reactores revestidos de vidrio o de acero inoxidable, junto a los demás insumos previamente mezclados de la reacción. La polimerización en frío tiene una conversión estimada del 60% y en caliente del 70%. El producto de polimerización se elimina con inhibidores químicos y el látex resultante pasa a través de torres de despojamiento para

eliminar el butadieno y el estireno que no reaccionaron. Al látex en emulsión despojando y estabilizado se le agregan antioxidantes en tanques de mezcla, además de aceite o mezclas con negro de humo, según los requerimientos. El látex es luego transferido a una línea de acabado para ser coagulado con ácido sulfúrico y cloruro de sodio u otro agente de coagulación dependiendo del uso final del producto. Las hojuelas de caucho flotan en las pantallas de agitación donde el catalizador, emulsionantes y otros solubles se eliminan por acción con agua de lavado. Las hojuelas se secan en secadores continuos de cinta con aire caliente y posteriormente se prensan para formar pacas. [10]

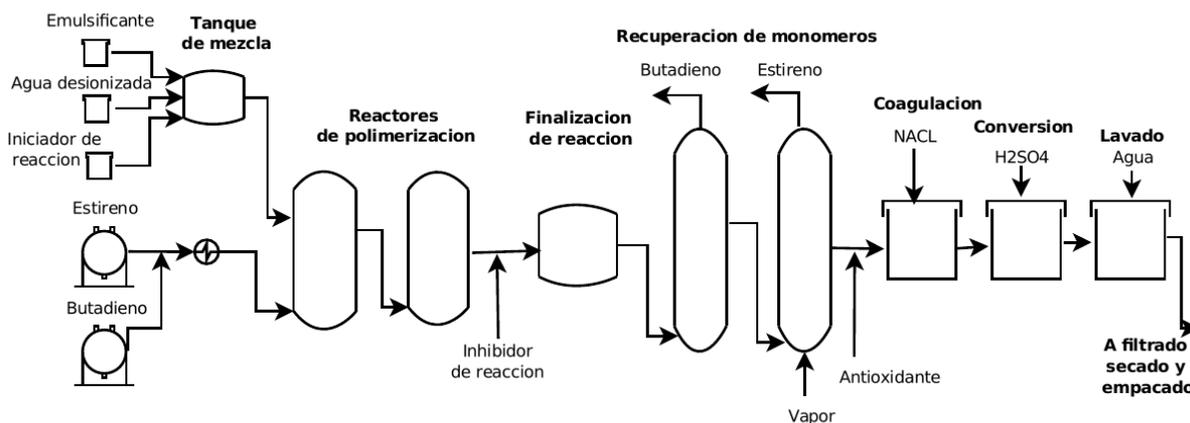


Figura 2. Esquema de proceso general de producción de SBR en emulsión

Producción de goma de estireno butadieno en solución

El proceso inicia con la carga de disolvente seco (n-hexano o ciclopentano), estireno, iniciador, butadieno y otros reactivos en forma continua al tren de reactores de polimerización (Figura 3). Se requiere la purificación de solventes y monómeros a través de operaciones de destilación y adsorción, así como el recubrimiento con nitrógeno seco de toda la mezcla química y tanques de alimentación, para asegurar el nivel más bajo de alimentación de contaminantes a la reacción de polimerización. Las condiciones de polimerización conducen a un agotamiento prácticamente completo de los monómeros, por ello es un proceso más eficiente que el de polimerización en emulsión. Después de finalizar la polimerización, la solución se bombea a un tanque de mezcla que funciona a baja presión. Los residuos de monómeros no convertidos, junto con una porción del solvente, se vaporizan, se condensan y luego se reciclan al tanque de disolvente húmedo, mientras que la solución de polímero concentrado se transporta a los tanques de mezcla. Posteriormente, la solución mezclada con los agentes antioxidantes se alimenta a la sección de extracción donde el disolvente se elimina por destilación al vapor en presencia de un agente de dispersión, destinado a controlar el tamaño de la miga en la pasta. Los vapores obtenidos de la sección de despojamiento se condensan y el solvente, separado del agua por un decantador, se envía al tanque de disolvente húmedo. La suspensión de hojuelas se bombea a la unidad de acabado, donde se deshidratan las migas en una pantalla vibratoria, siendo el agua parcialmente recirculada a los separadores y parcialmente enviada a tratamiento de aguas residuales. Las hojuelas deshidratadas se secan en dos extrusoras en serie, enfriadas con aire, pesadas y

embaladas [11].

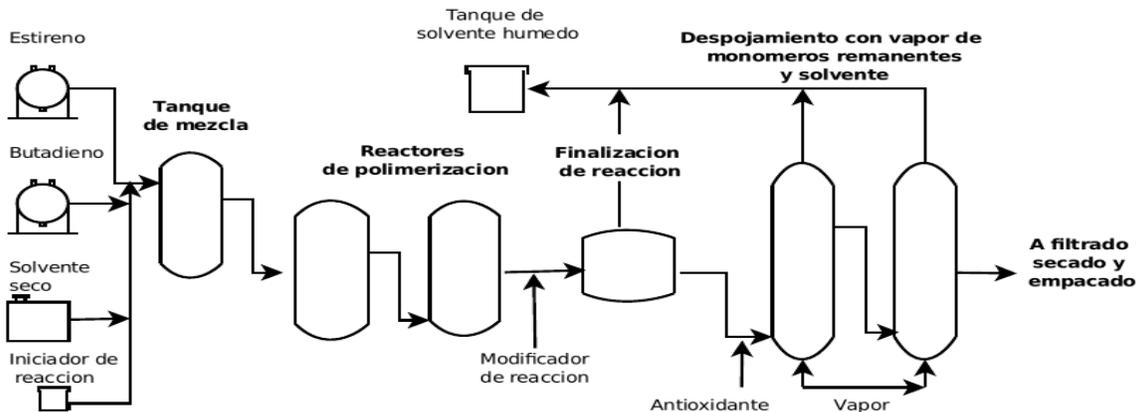


Figura 3. Esquema de proceso general de producción de SBR en solución.

Ruta de obtención del estireno y butadieno

Sintetizar SBR implica producir las materias primas estireno y butadieno, a través de una serie de procesos químicos de transformación de las corrientes de refinación de petróleo y gas, tal como se muestra en la figura 4. El 1,3 butadieno y el etileno, precursor del estireno, son olefinas que se obtienen en procesos de craqueo con vapor de corrientes gaseosas o líquidas, provenientes de las plantas de extracción y tratamiento de gas ó de los complejos refinadores de petróleo. El benceno requerido para la obtención del etilbenceno, es un hidrocarburo aromático proveniente de la reformación catalítica de la nafta pesada. De manera que la producción del SBR, plantea la instalación de complejos petroquímicos asociados a la industria de refinación de petróleo y gas, para garantizar la disponibilidad y por ser la vía más económica de obtención de las materias primas requeridas.

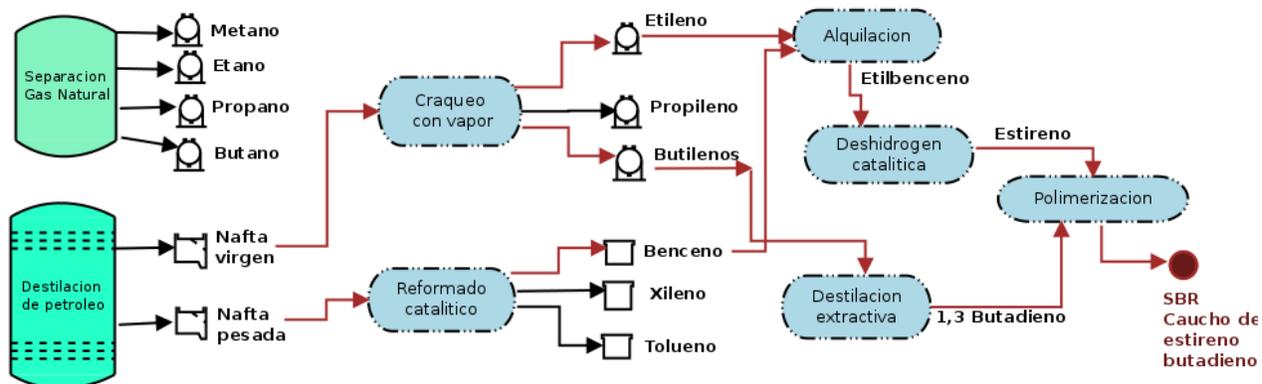
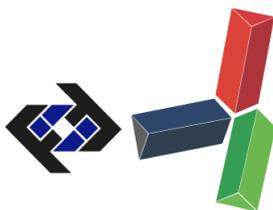


Figura 4. Esquema de proceso de obtención del SBR

En el caso nacional, Venezuela cuenta con alta capacidad instalada de refinación de hidrocarburos a la cual se podrían añadir unidades de craqueo catalítico y reformado para la



generación de olefinas y corrientes de aromáticos requeridos para la producción del estireno, butadieno y de la goma de estireno butadieno.

CONCLUSIONES y RECOMENDACIONES

La producción del estireno, butadieno y del SBR a nivel mundial la realizan empresas petroquímicas totalmente integradas desde la refinación de petróleo y gas hasta la fabricación de caucho y plástico, incluyendo unidades de craqueo catalítico y reformado de naftas, entre otros procesos requeridos para la síntesis del elastómero.

Por su mejor resistencia a la abrasión, flexibilidad y capacidad de recuperación después de la deformación además de otras características deseadas como buen agarre en mojado y baja resistencia al rodamiento, el SBR en solución se impone como tecnología de producción en lugar del SBR en emulsión para la industria de fabricación de cauchos.

Se recomienda ubicar licenciantes de tecnología de producción del SBR a las empresas que son líderes comerciales y se mantienen investigando como Styron, Lanxess, Sinopec, Kumho y Goodyear, por ser garantía de soporte tecnológico y comercial.

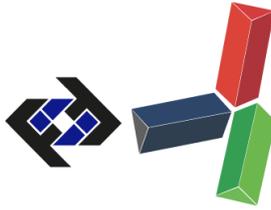
Producir SBR en Venezuela plantea el diseño e instalación de nuevo complejo petroquímico con unidades de craqueo y reformado de naftas de las refinerías nacionales, requeridos para la producción de olefinas, aromáticos y del estireno y butadieno.

REFERENCIAS

- [1] Tanaka, Takatsugu; Bridgestone Corporation (JP), “*Emulsion-polymerized styrene-butadiene rubber, rubber composition, and tire*”, WO2017/038087, 2017
- [2] Lee, Jae Mi, LG Chem, Ltd. (KR), “*Method for preparing styrene-butadiene rubber and styrene-butadiene*”, EP3309184A1, 2017.
- [3] Kwak Kwang Hoon, et al, Kumho Petrochemical Corporation, (KR), “*Functional Styrene-Butadiene Copolymer*” KR101152673B1, 2012.
- [4] Liang Aimin, et al, China Petroleum & Chemical Corporation, SINOPEC, Beijing Research Institute of Chemical Industry,(CN) “*Synthesizing method of solution polymerized styrene butadiene rubber*”, CN102558465B, 2015.
- [5] Howard Allen Colvin, et al, The Goodyear Tire & Rubber Company, (US), “*Emulsión styrene butadiene rubber*”, US6512053B1, 2003.
- [6] Moutinho, Marcus Tadeus de Moura, et al, Arlanxeo (BR), Lanxess (DE), “*Oil extended functionalized styrene-butadiene copolymer*”, EP 2 986 647 B1, 2017
- [7] Julia Shulgina, Federal State Budgetary Educational, Institution of Higher Education "Voronezh State University of Engineering Technologies" (RU). “*Method of extracting butadiene-styrene rubber from latex*”, RU2603653C1, 2016.
- [8] Hamann Evemarie et al, 2015 Styron europe gmbh [DE] “*High styrene high vinyl styrene-butadiene rubber with narrow molecular weight distribution and methods for preparation thereof*”, US8927645B2, 2015.

SECRETARÍA DE LAS JORNADAS.

Coordinación de Investigación .Edif. Física Aplicada. Piso 2. Facultad de Ingeniería.
Universidad Central de Venezuela. Ciudad Universitaria de Caracas. 1053
Telf.: +58 212-605 1644 | <http://www.ing.ucv.ve>



JIFI2018
JORNADAS DE INVESTIGACIÓN
ENCUENTRO ACADÉMICO INDUSTRIAL
FACULTAD DE INGENIERÍA UCV

- [9] Ameriresearch Inc, Solution Styrene Butadiene Rubber Market Outlook To 2024, marzo 2017. Report description. Recuperado de <https://www.ameriresearch.com/product/global-solution-styrene-butadiene-rubber-market-2024-depth-market-view-key-product-categories-technologies-product-pipeline-top-players-company-share-competitive-dynamics-end-market-mi/>
- [10] Sunggyou Lee, Styrene- Butadiene Rubber, Encyclopedia of Chemical Processing, Volume 5, pp 2871-2878.
- [11] Versalis, S-SBR Solution Styrene Butadiene Rubber copolymers. Proprietary process technology. Recuperado de <https://www.versalis.eni.com/irj/go/km/docs/versalis/ContenutiVersalis/EN/Documenti/Lano strofferta/Licensing/Elastomeri/s-SBR.pdf>

SECRETARÍA DE LAS JORNADAS.

Coordinación de Investigación .Edif. Física Aplicada. Piso 2. Facultad de Ingeniería.
Universidad Central de Venezuela. Ciudad Universitaria de Caracas. 1053
Telf.: +58 212-605 1644 | <http://www.ing.ucv.ve>