



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR
DE
INGENIEROS DE MINAS

DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA Y COMBUSTIBLES

PROGRAMA DE LA ASIGNATURA
QUÍMICA DE COMBUSTIBLES Y POLÍMEROS

Curso	: 3º	Créditos totales
Cuatrimestre	: 2º	Teóricos : 1,7
Carácter	: Optativa	Prácticos : 2,8

PLAN DE ESTUDIOS 1996

Edición 2: 2002-09-23

QUÍMICA DE COMBUSTIBLES Y POLÍMEROS: PROGRAMA

a) OBJETIVOS Y CONTENIDOS

BLOQUE 1: Reactividad de hidrocarburos parafínicos, olefínicos y acetilénicos

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1.1 Representar estructuras electrónicas de hidrocarburos con enlaces localizados y enlaces deslocalizados.
- 1.2 Aplicar los efectos de desplazamiento electrónico y estéricos en la estabilidad y reactividad de los hidrocarburos.
- 1.3 Ordenar la estabilidad de los intermedios de reacción: carbocationes, carboaniones y radicales libres.
- 1.4 Desarrollar los principales mecanismos de sustitución, eliminación y adición.

CONTENIDOS

1.1: ESTRUCTURAS ELECTRÓNICAS DE LOS HIDROCARBUROS

- Estructuras electrónicas localizadas con hibridación sp^3 , sp^2 y sp .
- Estructuras electrónicas deslocalizadas de enlaces múltiples conjugados.
- Parámetros moleculares: distancias, ángulos y energías de enlace.

1.2: EFECTOS DE DESPLAZAMIENTO ELECTRÓNICO Y ESTÉRICOS

- Efectos inductivo y de campo
- Efecto resonante
- Efecto de hiperconjugación
- Efecto estérico

1.3: LOS INTERMEDIOS TRANSITORIOS

- Heterólisis y homólisis
- Estructura y estabilidad de carbocationes y carboniones
- Estructura y estabilidad de radicales libres

1.4: MECANISMOS DE SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA Y DE ELIMINACIÓN

- Mecanismos S_N1 y S_N2
- Mecanismos $E1$ y $E2$
- La deshidratación catalítica de alcoholes: Síntesis de olefinas

1.5: MECANISMOS DE ADICIÓN

- Adición radicalar, adición electrofílica y adición nucleofílica
- Hidratación catalítica de olefinas y acetilénicos
- Dimerización de olefinas para la mejora de octanaje
- Alquilación de olefinas e isoparafinas para la mejora de octanaje

BLOQUE 2: Reactividad de compuestos aromáticos

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 2.1 *Representar estructuras electrónicas deslocalizadas*
- 2.2 *Aplicar los efectos de desplazamiento electrónico y estéricos en la reactividad de los compuestos aromáticos*
- 2.3 *Desarrollar mecanismos de nitración, sulfonación y alquilación*
- 2.4 *Orientar la S_E en la producción de mayor rendimiento*
- 2.5 *Comparar los efectos de activación y desactivación en la cinética de la S_E*

CONTENIDOS

2.1: ESTRUCTURAS ELECTRÓNICAS AROMÁTICAS

- Estructuras de Kekulé
- Estructuras deslocalizadas
- Estabilización por resonancia

2.2: MECANISMO DE SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA, S_E

- Efectos de los grupos sustituyentes con carácter nucleofílico y electrofílico
- Efectos de los grupos alquilo

2.3: REACCIONES DE NITRACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS

- Nitración del benceno
- Síntesis del TNF
- Síntesis del TNT

2.4: REACCIONES DE SULFONACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS

- Sulfonación. El SO_3 como electrofílico
- Química de los ácidos sulfónicos y sus derivados

2.5: REACCIONES DE ALQUILACIÓN

- Alquilaciones a partir de derivados halogenados y ácidos de Lewis
- Alquilaciones a partir de alcoholes en medio ácido
- Alquilaciones a partir de olefinas y ácidos protónicos y de Lewis.

BLOQUE 3: Química del carbón, petróleo y gas

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 3.1 *Aplicar los mecanismos generales de los procesos de craqueo térmico y craqueo catalítico del petróleo a la producción de olefinas.*
- 3.2 *Orientar el mecanismo del reformado catalítico del petróleo a la producción de aromáticos.*
- 3.3 *Analizar la influencia de las reacciones de craqueo y reformado catalítico del petróleo en la mejora de la calidad del combustible.*
- 3.4 *Relacionar la oxidación del carbón con las variaciones de humedad, azufre inorgánico y orgánico y combustión espontánea.*
- 3.5 *Aplicar la hidrogenación del carbón en la conversión a productos líquidos.*
- 3.6 *Diferenciar las reacciones de desulfuración, halogenación y alquilación del carbón.*
- 3.7 *Aplicar las reacciones de reformado catalítico y de oxidación parcial en la conversión de gas natural a gas de síntesis.*
- 3.8 *Diferenciar las reacciones de obtención de las principales componentes del gas de síntesis.*
- 3.9 *Desarrollar la reactividad de los principales componentes del gas de síntesis*

CONTENIDOS

3.1: REACCIONES QUÍMICAS DEL PETRÓLEO

- Reacciones homolíticas de craqueo
- Reacciones heterolíticas de craqueo
- Reacciones del hidrocraqueo
- Reacciones del reformado catalítico

3.2: REACCIONES QUÍMICAS DEL CARBÓN

- Reacciones con oxígeno o aire
- Reacciones con oxidantes
- Reacciones de hidrogenación
- Reacciones de alquilación

3.3: REACCIONES QUÍMICAS DEL GAS

- Reacciones de reformado catalítico
- Reacciones de oxidación parcial
- Reacciones de síntesis del monóxido de carbono
- Reacciones de síntesis del hidrógeno

BLOQUE 4: Química de los polímeros

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 4.1 *Clasificar tecnológicamente los principales grupos de polímeros*
- 4.2 *Determinar la longitud de contorno y el número de unidades estructurales de una cadena polimérica.*
- 4.3 *Diferenciar las fuerzas intermoleculares en las estructuras poliméricas.*

4.4 Calcular las distribuciones medias de pesos macromoleculares : $\overline{Mn}, \overline{Mv}, \overline{Mw}, y \overline{Mz}$

CONTENIDOS

4.1: ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS

- Poliolefinas
- Polienos
- Policondensados
- Homopolímeros
- Copolímeros

4.2: MORFOLOGÍA, LOS ESTADOS LÍMITES CONDENSADOS Y SOLUBILIDAD DE LOS POLÍMEROS

- Estereoquímica de los polímeros
- Interacciones macromoleculares
- Los estados límites condensados de los polímeros
- Temperaturas de fusión y de transición vítrea
- Solubilidad

4.3. PESO MOLECULAR DE LOS POLÍMEROS

- Distribución de pesos moleculares
- Peso molecular promedio numérico
- Peso molecular promedio másico

BLOQUE 5: Procesos de polimerización

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 5.1 Aplicar el mecanismo de poliadición radicalar a la síntesis de homopolímeros y copolímeros.
- 5.2 Comparar los mecanismos de polimerización aniónica y catiónica.
- 5.3 Aplicar la polimerización por condensación a la síntesis de poliamidas, poliésteres, poliuretanos, resinas de formaldehído y resinas epoxi.
- 5.4 Aplicar las polimerizaciones radicalares y de estereoquímica controlada a la síntesis de los cauchos sintéticos.

CONTENIDOS

5.1: MECANISMOS DE POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO DE CADENA

- Reacciones radicalares
- Reacciones catiónicas
- Reacciones aniónicas

5.2: REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN CON LA ESTEREOQUÍMICA CONTROLADA

- Regularidad estereoquímica en las estructuras poliméricas.
- Catálisis heterogénea. Catalizador de Ziegler y Natta.

5.3: POLIMERIZACIÓN DE CRECIMIENTO POR ETAPAS

- Poliamidas y poliésteres
- Poliuretanos
- Polímeros producidos por reacciones de condensación del formaldehído
- Resinas epoxi

5.4: REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN EN LA PREPARACIÓN DE CAUCHOS SINTÉTICOS

BLOQUE 6: Identificación y reactividad de polímeros

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 6.1 Aplicar los métodos espectroscópicos de absorción molecular a la identificación de polímeros.*
- 6.2 Diferenciar las microscopías electrónica y electrónica de barrido en la caracterización de polímeros.*
- 6.3 Aplicar los métodos de análisis térmico a la caracterización de polímeros*
- 6.4 Comparar las reacciones de hidrogenación, halogenación y ciclación de homopolímeros y copolímeros.*
- 6.5 Desarrollar los principales mecanismos de degradación polimérica.*

CONTENIDOS

6.1: CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS

- Espectroscopía infrarroja (IR)
- Espectroscopía ultravioleta (UV)
- Espectroscopía de resonancia magnética protónica (RMNP)
- Microscopía electrónica y microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Análisis térmico (TGA, DSC, DTA, TBA, TMA y PGC)

6.2: REACCIONES DE POLÍMEROS

- Reacciones con poliolefinas
- Reacciones de polienos
- Reacciones de grupos alifáticos
- Reacciones de grupos aromáticos

6.3: DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS

BLOQUE 7: Polímeros en la ingeniería

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 7.1 Diferenciar los métodos del procesado de plásticos por extrusión, soplado e inyección.
- 7.2 Aplicar los métodos normalizados para la determinación de las propiedades físicas, térmicas, eléctricas y mecánicas de los plásticos.
- 7.3 Comparar las aplicaciones de los diferentes tipos de resinas.
- 7.4 Comparar las aplicaciones de las fibras de carbono, orgánicas e inorgánicas.

CONTENIDOS

7.1: PLÁSTICOS EN LA INGENIERÍA

- Procesado y propiedades
- Resinas de poliéster aromático-alifático
- Resinas de policarbonato-bisfenol A
- Copolímeros de poliéster carbonatado

7.2: FIBRAS EN LA INGENIERÍA

- Fibras de carbono
- Fibras orgánicas
- Fibras inorgánicas

7.3: CAUCHOS SINTÉTICOS

b) BIBLIOGRAFÍA

BÁSICA

- CLEMENTE, C.; LLORENTE, E.; ALCÁNTARA, R. *Química de Combustibles y Polímeros*. Fundación Gómez-Pardo, Madrid, 001.
- EGE, S. *Química Orgánica: Estructura y Reactividad*. Tomos I y II. Reverté, Barcelona, 1998.
- MEISLICH, H. *Química Orgánica*. Mc Graw Hill, Bogotá, 2001
- SEYMOUR, R.; CARRAHER, C. *Introducción a la Química de los Polímeros*. Reverté, Barcelona, 1998.
- WITTCOFF, H.; REUBEN, B. *Productos Químicos Orgánicos Industriales*. Tomos I y II. Noriega-Limusa, México, 1991.

COMPLEMENTARIA

- EBEWELE, R. *Polymer Science and Technology*. CRC Press, Nueva York, 2000.
- GROUTAS, W.C. *Organic Reaction Mechanisms*. Wiley, Nueva York, 2000.
- KROSCWITZ, J. *Polymers: An encyclopedic Sourcebook of Engineering Properties*. Wiley, Nueva York, 1987.
- LOWRY, T.; SCHUELLER, K. *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*. Harper, Nueva York, 1987.
- WEISSERMED, K.; ARPE, H.J. *Industrial Organic Chemistry*. VCH, Weinheim, Alemania, 1997.

d) PRÁCTICAS EN GRUPOS REDUCIDOS

Nº de prácticas por curso y alumnos: 5

Nº de alumnos por grupo: 30 (máximo)

<u>Relación de contenidos:</u>	<u>Lugar de realización</u>
Práctica Nº 1: Reacciones de eliminación y de adición: Síntesis del etileno y del bromuro de etileno.	La boratorio
Práctica Nº 2: Reacciones de sustitución electrofílica en compuestos aromáticos: Síntesis de los o- y p-nitrofenoles y del trinitrofenol.	La boratorio
Práctica Nº 3: Las principales procesos de conversión en la Industria del Petróleo.	Externa
Práctica Nº 4: Polimerización del estireno.	La boratorio
Práctica Nº 5: Las principales procesos petroquímicos: Fabricación de plásticos, fibras y elastómeros.	Externa

Las prácticas 1, 2 y 4 se realizarán en el Laboratorio de Ensayos Químicos Industriales. Las prácticas 3 y 4 se realizarán en el Complejo Industrial de Repsol Petróleo y Petroquímica en Puertollano.

d) PROCEDIMIENTO DE EVALUACIÓN

La calificación se basará en una evaluación progresiva, que será cuantificada por las puntuaciones correspondientes a:

1. Las pruebas que se efectuarán con relación a las Prácticas de Laboratorio. Es necesario tener aprobadas las prácticas para poder presentarse a los exámenes de la asignatura.
2. El examen final de la asignatura.

La calificación de la asignatura se obtendrá promediando las puntuaciones descritas en 1 y 2. Para el aprobado final se ha de obtener, como mínimo el 50% de la puntuación total máxima, siendo además necesaria una calificación de aprobado en cada una de las partes 1 y 2.