



11/24
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"CUAUTITLAN"

*ESTUDIO TECNICO ECONOMICO PARA LA
INSTALACION DE UNA PLANTA HIDROGENA-
DORA DE HULE SINTETICO*

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

FALLA DE ORIGEN

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



DIRECTOR DE TESIS:
DR. RAFAEL HERRERA NAJERA



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.

**ESTUDIO TECNICO-ECONOMICO PARA LA INSTALACION DE UNA PLANTA
HIDROGENADORA DE HULE SINTETICO.**

INDICE GENERAL

- A) REVISION BIBLIOGRAFICA DE LA HIDROGENACION.
- B) RESUMEN DE LAS CONDICIONES DE HIDROGENACION.
- B) ESTUDIO ECONOMICO DE PREFACTIBILIDAD.
- D) CONCLUSIONES.

Raymundo Pérez Arellano.

NOMENCLATURA.

B ₁	Bloque de 1-buteno.
B _{1,4}	Bloque de butadieno de producto de adición 1,4.
B _{1,2}	Bloque de butadieno de producto de adición 1,2.
B ₂	Bloque de butadieno de contenido medio de vinilo.
DSC	Análisis por calorimetría diferencial.
GPC	Cromatografía de Permeación en Gel.
HPB	Polibutadieno hidrogenado.
HSE	Copolímero butadieno-estireno hidrogenado.
NBR	Hule acrilonitrilo-butadieno.
NR	Hule natural.
M	Peso molecular.
PBD	Polibutadieno.
Ph	Grupo fenilo (-C ₆ H ₅).
PIP	Poliisopreno.
PP	Polipentamer.
SNB	Sodio polibutadieno.
St	Stock.
T _m ⁰	Temperatura de fusión del polímero en presencia de solvente.
T _m ¹	Temperatura de fusión del polímero sin solvente.
T _g	Temperatura de transición de vidrio.
TSH	Toluen sulfonil hidrazida.
V ₁	Volumen molar del solvente.
V _u	Volumen molar de la unidad de repetición del polímero.
v _{1,HPB}	Viscosidad intrínseca del HPB en Triclorobenceno.
v _{1,PBD}	Viscosidad intrínseca del PBD en Tetrahydrofurano.
ΔH _f	Entalpía de fusión del polímero.
ΔH _u	Entalpía de fusión de la unidad monomérica.
η ₀	Viscosidad a rapidez de corte cero.

HIDROGENACION. REVISION BIBLIOGRAFICA.

I.- Introducción.

II.- Hidrogenación catalítica:

- 2.1) Hidrogenación homogénea:
 - 2.1.1) Catalizada por catalizadores tipo Ziegler.
 - 2.1.2) Catalizada por catalizador de Wilkinson.
 - 2.1.3) Homogénea modificada.
- 2.2) Hidrogenación heterogénea
 - 2.2.1) Catalizada con níquel sobre kieselgur.
 - 2.2.2) Catalizada con metal soportada en sílica.
 - 2.2.3) Catalizada por catalizadores metálicos soportados en sílica en lecho fijo.

III.- Hidrogenación no catalítica:

- 3.1) reducción con dióxido.
- 3.2) reducción con boranos.

IV.- Propiedades de hules hidrogenados.

- 4.1) Propiedades físicas y mecánicas.
- 4.2) Espectro infrarrojo.
- 4.3) Resonancia Magnética Nuclear.
- 4.4) Cromatografía de Permeación en Gel.
- 4.5) Viscosidad intrínseca.
- 4.6) Viscosidad de Fundido.
- 4.7) Efecto de la vulcanización.

V.- Usos de hules hidrogenados.

- 5.1) Usos generales.
- 5.2) En aceites.
- 5.3) Modificadores.
 - 5.3.1) Modificadores simples.
- 5.4) Formulaciones.

I. INTRODUCCION.

La modificación química de polímeros insaturados continúa siendo un activo campo de investigación, como lo evidencia el número de recientes citas bibliográficas al respecto. La modificación química de polímeros ha tenido un lugar junto a la copolimerización como un medio común de alteración y optimización de propiedades físicas y mecánicas de macromoléculas. Las reacciones químicas sobre polímeros insaturados son de particular interés por su importancia tecnológica.

En virtud de lo anterior, y como una primera etapa en la investigación de implementar a nivel comercial una planta de hidrogenación de polímeros, obtenidos estos últimos vía polimerización aniónica, se realizó un estudio que contempla, en primer término, un análisis de los principales métodos de hidrogenación, sus características, alcances y limitaciones; en segundo término, se realizó un estudio preliminar de factibilidad económica.

La conversión de polímeros insaturados a saturados puede ser efectuada por medios catalíticos (homógeno o heterógeno): catalisis homogénea, (sales de metales de transición), catalisis heterogénea (Níquel sobre kieselgur, paladio sobre carbonato de calcio, metales soportados); ó por medios no catalíticos (reacción estequiométrica con diimida generada in situ, hidrobioración). Se analizaron estas técnicas en términos de su rendimiento, selectividad, reacciones laterales, envenenamiento del catalizador y separación de reactivos, catalizador y productos. En virtud de ellas se determinó que la hidrogenación heterogénea, con catalizador de níquel/kieselgur, es la que ofrece las mejores características para emplearse en un proceso industrial de hidrogenación de hule sintético.

Hidrogenación.

Se han publicado varios artículos sobre una modificación polimérica relativamente vieja, la hidrogenación. Muchos de los primeros trabajos que se reportaron, implicaban hidrogenación destructiva de la cadena polimérica principal, los más modernos procuran condiciones de hidrogenación no destructiva.

Se sabe que ciertos catalizadores, catalizan la hidrogenación de los dobles enlaces carbono-carbono de los polímeros diénicos; un enlace insaturado de un polímero se hidrogena con el fin de mejorar las propiedades del polímero tales como disminución de la temperatura de transición de vidrio (T_g), incremento en el esfuerzo tensil, estabilidad térmica y oxidativa. Sin embargo, si las propiedades inherentes interesantes del polímero se degradan como resultado de la hidrogenación, no tiene sentido la modificación del polímero por hidrogenación. Por ejemplo, cuando la modificación de un copolímero de estireno/butadieno, al azar ó de bloque, transcurre de tal manera que se hidrogena el anillo bencénico del estireno, el copolímero pierde sus propiedades

elastómeras. En el caso de un copolímero de bloque de acrilonitrilo/butadieno, al azar ó de bloque, la reducción de su grupo nitrilo como resultado de la hidrogenación, reducirá marcadamente la resistencia del copolímero al aceite. Por lo tanto, cuando se modifica un polímero, es necesario hidrogenar selectivamente los dobles enlaces olefinicos carbono-carbono.

Se ha adoptado una notación abreviada algunas veces diferente de la nomenclatura usual, por ejemplo PBD (polibutadieno) e PIP (poliisopreno). El 1,4 ó 1,2 polibutadieno táctico ó atáctico será representado por 1,4 ó 1,2-PBD; el 1,4 ó 3,4 poliisopreno será representado por 1,4 ó 3,4-PIP y polipentamer por PP. Los bloques polibutadieno y poliisopreno en copolímeros de bloque serán abreviados a B_{1,4} e I_{3,4}, respectivamente. La microestructura de bloques polidieno en copolímeros dieno-aromático-dieno serán indicadas algunas veces. Así como un copolímero de dibloque de 1,4-Polibutadieno (bajo vinilo) y 1,2 polibutadieno serán dados por B_{1,4}, B_{1,2}. Un bloque de polibutadieno con contenido medio de vinilo (35-60%) será representado por B_{1,2}.

El producto de la hidrogenación del 1,4-PBD es polietileno. reacción (1). Si está presente una pequeña cantidad de la estructura 1,2-PBD (el PBD preparado aniónicamente siempre contiene una cierta cantidad de grupos vinilo, las más baja cantidad detectable será del orden de 8%), el producto es semicristalino y asemeja a un polietileno de baja densidad. Las propiedades del polibutadieno hidrogenado dependen en gran medida de la estructura del polímero original. La hidrogenación del 1,4-PIP resulta en poli(etileno-co-propileno) alternante, reacción (2).



Los copolímeros hidrogenados se clasifican dentro de dos categorías generales: copolímeros dieno-dieno hidrogenados (Tabla I) y copolímeros dieno-aromático hidrogenados (Tabla II).

TABLA I. COPOLIMÉROS DIENO-DIENO HIDROGENADOS.

<u>BLOQUE I</u>	<u>BLOQUE II</u>	<u>PROD. I</u>	<u>PROD. II</u>	<u>CARACTERÍSTICAS</u>
B _{1,4} B _{1,2} 1,4-polibutadieno (bajo vinilo)	1,2-polibutadieno (alto vinilo)	polietileno	polibutileno	Incrementa - propiedades de esfuerzo tensil.
B _{1,4} B _{1,2} 1,4-polibutadieno (bajo vinilo)	1,2-polibutadieno (medio vinilo 35-60% 1,2)	polietileno	poli(etileno co-butileno)	Incrementa - propiedades de esfuerzo tensil.
B _{1,4} B _{1,2} B _{1,4} 1,4-polibutadieno (bajo vinilo)	1,2-polibutadieno (medio vinilo)	polietileno	poli(etileno co-butileno)	-
B _{1,4} I _B 1,4-polibutadieno (bajo vinilo)	1,4-poliisopreno (bajo vinilo)	polietileno	poliisopreno	Hidrogenación - selectiva del bloque butadieno.
B _{1,4} I 1,4-polibutadieno (bajo vinilo)	1,4-poliisopreno (bajo vinilo)	polietileno	poli(etileno co-propileno)	Las propiedades dependen de la composición y distribución.

**PROD. es el producto de hidrogenación.

TABLA II. PRODUCTOS HIDROGENADOS DE COPOLIMEROS DIENO AROMATICOS.

<u>BLOQUE I</u>	<u>BLOQUE II</u>	<u>PROD. I</u>	<u>PROD. II</u>	<u>CARACTERISTICAS</u>
SB _{1,2} ^S poliestireno	1,2-polibutadieno (medio vinilo 35-65% 1,2)	poliestireno	polietileno	Estabilidad térmica y oxidativa.
SB _{1,4} ^S poliestireno	1,4-polibutadieno	poliestireno	polietileno	E l a s t o m e r o termoplástico.
SB _{1,2} ^S poliestireno	1,2-polibutadieno	poliestireno	polibutileno	Incrementó su resistencia a la compresión.
SB _{1,2} poliestireno	1,2-polibutadieno	poliestireno	polibutileno	Aumenta su esfuerzo tensil y su elongación.
SIS poliestireno	poliisopreno	poliestireno	polietileno -co-propileno.	-

II.- HIDROGENACION CATALITICA.

2.1 HIDROGENACION HOMOGENEA.

La activación de hidrogeno molecular por complejos de metales de transición en solución y la subsecuente transferencia de hidrógeno al sustrato insaturado es conocida como hidrogenación catalítica homogénea. Las hidrogenaciones catalíticas homogéneas son generalmente del tipo Ziegler, esto implica organometales de transición (por ejemplo Co, Ni) más un agente reductor R_3Al o $n-BuLi$ y opcionalmente un hidrocarburo insaturado (ciclohexeno) como activador. El orden general de actividades catalíticas para miembros de las series de metales de transición es:

2ª columna > 1ª columna > 3ª columna.

Otra vía para efectuar catálisis homogénea incluye catalizadores de cobalto, complejos de piridina, carboxilatos, lactamas, aminas, ureas, hidroxilaminas, mas trialkyllitio ó $n-BuLi$. Con estos caalizadores se puede alcanzar hidrogenacion completa o casi completa. Varios de los reductores cataliticos reducen el doble enlace 1,2 del PBD cerca de cuatro veces más rápido que el doble enlace 1,4 las unidades cis-1,4 reaccionaron más rápido que las unidades trans-1,4.

Los catalizadores homogéneos de níquel, como el octanato de níquel, bis de níquel, y los compuestos terminados de níquel con fenoles también exhiben características hidrogenantes. Se han reportado cierto número de métodos para condiciones de hidrogenación moderada. Por ejemplo el pretratamientos del polimero con tamices moleculares o con alquil-litio, -sodio, -potasio, -magnesio, -zinc o -aluminio han pretendido acortar el tiempo de hidrogenación, reducir consumos cataliticos y/o minimizar la exposición del polimero a temperaturas poco. Mas aun, se han obtenido altos rendimientos de productos saturados con cierta facilidad. También ha sido reportado un nuevo proceso de remoción de catalizador de níquel usando dimetilgloxima.

Chamberlain y colaboradores⁽¹⁾, estudiaron la secuencia de distribución de los productos de la reducción de polidienos con carboxilatos de níquel o cobalto más trietil aluminio. Ellos demostraron que la hidrogenación del elemento 1,2 es estadísticamente aleatoria mientras que la del 1,4 no lo es. El aducto 1,2 tiene una sola Tg mientras que el producto 1,4 tiene dos Tg.

Los catalizadores homogéneos de rodio tales como $RhCl(PPh_3)_3$ y $RhCO(PPh)_3$, también han sido usados. Estos catalizadores son mas caros que los de cobalto y níquel. Kang⁽²⁾ mostro que los catalizadores de rodio son altamente selectivas hacia la microestructura del polimero 1,2.

2.1.1

HIDROGENACION CATALIZADA POR CATALIZADORES DE TIPO ZIEGLER^(6,7,8,9,14,15,18,19)

Estos catalizadores se producen por la reaccion entre un alquilmetal y una sal organica de un metal de transicion preparados bajo atmosfera de nitrogeno. Los alquilmetal tal como un alquil litio o alquil aluminio pueden ser: n-butillitio (en ciclohexano) y trietil aluminio (en hexano) o triisobutil aluminio. Los catalizadores basados en compuestos de litio organometalico tal como un trialcohexilitio hidruro de aluminio, o hidruro de aluminio litio, son particularmente efectivos.

La sal organica del metal de transicion pueden ser: carboxilatos, alcoholes, acetatos, propionatos, benzoatos, octanatos, acetyl-acetonatos de niquel o cobalto, tal como el 2-etil hexanato de niquel, y acetyl acetanato de paladio y de platino.

La relacion molar de los componentes metalicos (alquil/sal) generalmente es (3.5/1.0), la relacion optima se define en terminos de rapidez y completacion de la hidrogenacion.

Por medio de estos catalizadores homogeneos, la hidrogenacion del polimero puede llevarse a cabo hasta un grado de hidrogenacion de al menos 90% hasta 93%.

Otro sistema catalitico es el propuesto por Kroll, este usó el producto de la reaccion entre una sal de metal de transicion (sal de cobalto), un organometalico (triisobutil aluminio) y una base de Lewis, como un catalizador para hidrogenacion. Sin embargo se comprobo que es inefectivo a altas temperaturas e inestable despues de algun tiempo.

El descubrimiento del sistema catalitico octanato de niquel en triisobutil aluminio, permite hidrogenar rapidamente el polimero disuelto en un solvente saturado, tal proceso fue usado por muchos años para preparar polimeros de butadieno-estireno hidrogenado que habrian de usarse como incrementadores del indice de viscosidad de aceites lubricantes de maquinas.

Se ha reportado que con el catalizador tipo Ziegler, la hidrogenacion se lleva a cabo a temperaturas entre 25°C a 175°C. El rango de presion es alrededor de 70 kg/cm². El tiempo de reaccion varia de cerca de 30min a 4hr o mas, dependiendo de la temperatura, presion escogida y de la concentracion del copolimero en el disolvente, la cual determina la viscosidad de la solucion que esta siendo tratada.

El copolimero hidrogenado puede ser recuperado por métodos tradicionales como coagulacion en alcohol, arrastre de vapor, secado a presion reducida seguido por redisolucion en un disolvente inerte. En un laboratorio, para fines de investigacion, el catalizador se descompone con HCl diluido. El polimero debe precipitarse en metanol, lavarse con ácido diluido, redisolverse, reprecipitarse y secarse a vacio. Este procedimiento de lavado es suficiente para remover cualquier producto de la descomposicion del catalizador.

En la hidrogenacion homogenea no hay problemas de difusion porosa, y el proceso de hidrogenacion es rapido. Sin embargo, los

catalizadores tipo Ziegler, y particularmente el catalizador de octanato de níquel en triisobutil aluminio, muestran poca selectividad hacia los sustratos olefinicos, además, la remoción del catalizador de la solución polimérica requiere la adición de una solución de ácido fosfórico en fosfato de amonio en una relación de pesos de 1:4, seguida por la adición de aire para reducir el níquel a un estado divalente y para convertir el metal catalizador, en fosfatos insolubles. La mezcla níquel-fosfato de aluminio, puede ser removida de la solución de polímero hidrogenado por filtración. Muchas de las desventajas asociadas con el uso de sistemas catalíticos de hidrogenación homogénea, están localizados en el paso de remoción del catalizador, particularmente cuando la reutilización del catalizador gastado es considerada parte de la operación. En este sentido, la hidrogenación heterogénea resulta ser más ventajosa, dado que el catalizador no requiere un tratamiento especial para su recuperación y reutilización.

La hidrogenación con catalizador tipo Ziegler, así como la hidrogenación heterogénea catalizada con níquel kieselgur, tiene la ventaja de minimizar la degradación de la cadena, así como la isomerización, durante la hidrogenación. Por ejemplo, el 1,2 PSD sintetizado aniónicamente, produce un copolímero atáctico, que cuando se hidrogena con catalizador tipo Ziegler, produce 1-buteno también atáctico.

La catálisis homogénea con catalizador tipo Ziegler, sin embargo, presenta ventajas en la hidrogenación del poliisopreno, esta representa un caso bastante complejo de hidrogenación. Los grupos isopropenilo que constituyen la macromolécula, están trisustituídos por derivados etilénicos y adicionan hidrógeno a una menor rapidez que los di o monosustituídos. Además este proceso es complicado en virtud del alto peso molecular del material a hidrogenar, sin embargo, por medios de hidrogenación homogénea esta reducción es efectiva.

Pretratamiento para hidrogenación homogénea con catalizador tipo Ziegler.⁽¹⁷⁾ Algunos autores han recomendado un pretratamiento al polímero o copolímero que se pretende hidrogenar usando catalizador tipo Ziegler. El pretratamiento proporciona un residuo muy bajo de insaturación olefínica del polímero hidrogenado.

En el caso de hidrogenación de polímeros de dieno conjugado, el procedimiento consiste en tratar la solución polimérica con un compuesto organometálico donde el metal puede ser litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, zinc o aluminio, antes de poner en contacto al polímero con el catalizador para hidrogenación. Los agentes de pretratamiento más efectivos son litio, sodio o potasio, y de estos el litio es el agente preferido. El pretratamiento del polímero con el agente organometálico se lleva a cabo con el polímero en solución. El solvente empleado puede ser aquel en el cual se prepara el polímero. Los solventes pueden ser: ciclohexano,

hexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, isoctano; solos ó en mezcla de ellos. El catalizador es formado previamente por la reducci3n de octanato de niquel por trietil aluminio en una relacion 2:1 de aluminio:niquel.

Los datos mostrados en la tabla III, indican que el pretratamiento a la hidrogenaci3n es altamente efectivo para mejorar la hidrogenaci3n. Tambi3n como se puede notar el n-butillitio fue mas efectivo que el trietil aluminio como agente de pretratamiento.

TABLA III. HIDROGENACION DEL COPOLIMERO ESTIRENO/BUTADIENO/ESTIRENO⁽¹²⁾

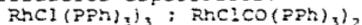
PRETRATANTE	CAIDA DE PRESION EN 3 Hrs (kg/cm ²)	INSAT (TRANS)	% PESO VINILO
Ninguno	1.4	13.6	3.6
n-butil litio	2.7	0.5	-
triethyl aluminio	1.6	5.4	-

2.1.2 HIDROGENACION CATALIZADA CON EL CATALIZADOR DE WILKINSON. ^(10,11,12,17)

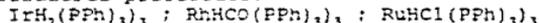
Se ha encontrado que ciertos complejos de rodio, rutenio e iridio, son selectivos en la hidrogenaci3n en contraste con los convencionales complejos de niquel y cobalto los cuales muestran poca o ninguna selectividad, es decir, son capaces de hidrogenar tan solo a los dobles enlaces carbono-carbono sin atacar los grupos nitrilo ó fenilo presentes en los polimeros insaturados. Se ha observado hidrogenaci3n selectiva de hidrocarburos polimericos insaturados donde se utilizan catalizadores como: $RhHCO(PPh)_3$ y $RuHCl(PPh)_3$. Otra de las caracteristicas mas sobresalientes es que la hidrogenaci3n selectiva se lleva a cabo a temperatura ambiente.

Algunos ejemplos de catalizadores de Wilkinson son:

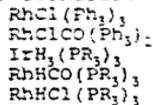
Catalizadores especificos:



Catalizadores preferidos:



Los ejemplos generales de compuestos cataliticos tienen las siguientes formulas:



DONDE: R=Alquil, cicloalquil, aril u otra combinaci3n de 1 a 12 átomos de carbono.

Cuando el copolímero se ha hidrogenado completamente, el catalizador permanece quieto y se re-activa si se agrega una cantidad adicional de copolímero disuelto en 2-butanona. Las impurezas en el solvente desactivan el catalizador.

Cinética de la hidrogenación con catalizador de Wilkinson. Para determinar la cinética de la hidrogenación, se realizaron pruebas de hidrogenación en un reactor a presión constante controlado con computadora.

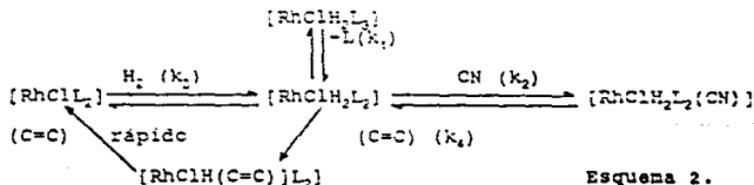
El diagrama de consumo de hidrogeno sugiere que la reacción es aparentemente de primer orden respecto del sustrato olefinico, entonces:

$$-d[H_2]/dt = -d[C=C]/dt = k[C=C] \quad \text{---(1)}$$

Se observa una relación lineal en el diagrama $\ln(C=C)$ vs. t para más de 85% de completación de la reacción, las pendientes de tales diagramas permiten calcular k . En el diagrama k vs. $[Rh]$ fig.1, se observa también dependencia de primer orden de la rapidez de hidrogenación sobre el $[Rh]$ total. La fig. 2 sugiere que la rapidez de hidrogenación es de primer orden en $[H_2]$ a baja presión de hidrogeno y que la rapidez tienda a dependencia de orden cero sobre $[H_2]$ a altas presiones.

Se reportaron una serie de experimentos en los cuales se agrego PPh_3 con una concentración de aproximadamente 0.586mM. El diagrama k' vs. PPh_3 (fig.3) muestra la dependencia inversa de rapidez de reacción sobre la adición de PPh_3 . El exceso de PPh_3 inhibe la formación del dímero $[RhCl(PPh_3)_2]_2$ que aparentemente no es un soporte de hidrogenación. Los valores de k' deducidos del diagrama $\ln(C=C)$ vs. t , indican una dependencia inversa de la rapidez de reacción sobre la concentración de polímero, este resultado es el resultado de la inhibición por concentración de nitrilo como indica el diagrama $[CN]$ vs t , mostrado en la fig (4).

Mecanismo. Los estudios mecanísticos de la hidrogenación homogénea de alquenos en presencia de $RhCl(PPh_3)_3$ han revelado la complejidad del sistema, se piensa que están presentes varios intermediarios en la mezcla reactiva, y que las concentraciones de estas especies son muy sensibles a las condiciones de reacción. El mecanismo ilustrado en el esquema (2) se supone como el camino más significativo para la hidrogenación del copolímero acrilonitrilo-butadieno.



Esquema 2.

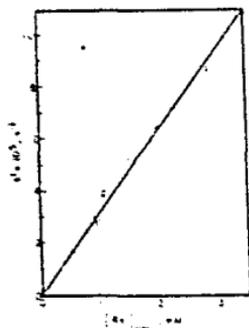


FIG. 1 EFECTO DE LA CONCENTRACION DE NITRÓGENO EN LA RAPIDEZ DE HIDROGENACION DE N₂

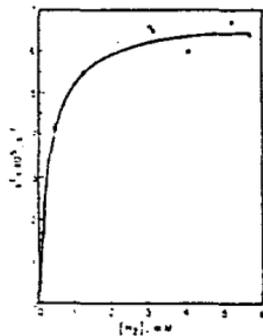


FIG. 2 EFECTO DE LA CONCENTRACION DE HIDROGENO EN LA RAPIDEZ DE HIDROGENACION DE N₂

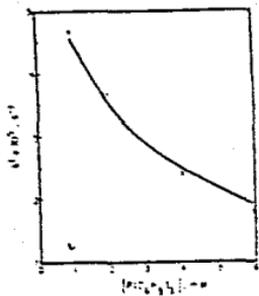


FIG. 3 EFECTO DE LA ADICION DE FOSFORO EN LA RAPIDEZ DE HIDROGENACION DE N₂

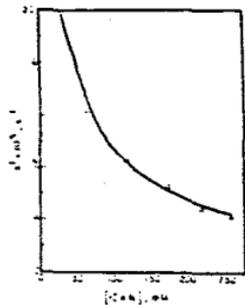
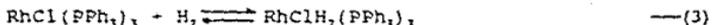


FIG. 4 EFECTO DE LA CONCENTRACION TOTAL DE NUTRIENTES EN LA RAPIDEZ DE HIDROGENACION DE N₂

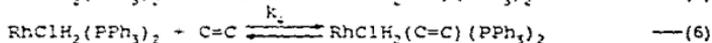
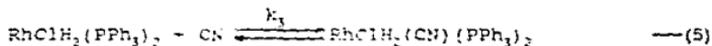
La reacción de $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ con H_2 para dar el primer complejo $\text{RhClH}_2(\text{PPh}_3)_3$, está representada por la reac. (3).



La presencia de $\text{RhClH}_2(\text{PPh}_3)_3$ en la mezcla reactiva ha sido comprobada por espectroscopia de ^1H NMR y por espectroscopia visible. Cuando la hidrogenación de copolímero se monitorea a presión constante usando un reactor batch controlado por computadora, se observó un consumo extremadamente rápido cuando el catalizador fue adicionado y al mismo tiempo la solución cambio de café a amarillo. La relación molar del hidrogeno al catalizador es 1:1, estos hechos confirman que la reac. (3) es un equilibrio rápido desplazado a la derecha. Bajo atmosfera de hidrogeno el complejo $\text{RhClH}_2(\text{PPh}_3)_3$, se disocia de acuerdo con la reac. (4), para dar el intermediario $\text{RhClH}_2(\text{PPh}_3)_2$:



El complejo $\text{RhClH}_2(\text{PPh}_3)_2$ puede reaccionar con el grupo nitrilo del copolímero o con el doble enlace $\text{C}=\text{C}$ de la cadena del copolímero:



Las reacciones 5 y 6 son simultaneas. Esto se ha observado por el decremento observado en la constante de rapidez k' cuando se incrementa la concentración del copolímero mostrado en la Fig.4. Se ha encontrado que la adición de acetonitrilo tambien inhibe la hidrogenación del copolímero. Además, la presencia de nitrilo provoca la significativa formación de la especie $\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2$. El espectro de la mezcla reactiva 50% hidrogenada no muestra señales debidas al $(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{RhH}_2(\text{PPh}_3)_2$. Sin embargo la hidrogenación del PBD $M=20,000$ bajo las mismas condiciones de reacción proporciona una significativa cantidad de $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2$, 70% de $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ como un precipitado naranja con solo cerca de 30% util para hidrogenación. La habilidad del copolímero acrilonitrilo-butadieno para prevenir la formación de $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2$ en la hidrogenación de NBR es muy ventajosa porque evita la precipitación completa del dímero ligeramente soluble $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2$. El paso determinante en la hidrogenación de alquenos simples es la inserción del alqueno en el enlace hidruro-rodio para dar el intermediario de alquil rodio, entonces la coordinación inicial del alqueno al complejo $\text{RhClH}_2(\text{PPh}_3)_2$ es rápida. Sin embargo, para sustratos poliméricos, la coordinación del enlace carbono-carbono al centro del rodio se espera sea difícil. Entonces no es posible identificar al mismo tiempo el paso lento de la inserción del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ al enlace hidruro-rodio y la coordinación del doble enlace paso determinante expresado en la reacción (6).

Los resultados cinéticos obtenidos para la hidrogenación del copolímero acrilonitrilo-butadieno están en concordancia con el mecanismo mostrado en el esquema 2. La ecuación cinética es:

$$-d[C=C]/dt = k_1[RhClH_2(PPh_3)_2][C=C] \quad \text{---(2)}$$

La concentración total de rodio es:

$$[Rh] = RhClH_2(PPh_3)_2 + RhClH_2(PPh_3)_3 + RhCl(PPh_3)_3 + RhClH_2(PPh_3)_2(CN) \quad \text{---(3)}$$

entonces:

$$RhClH_2(PPh_3)_2 = \frac{([Rh]K_1K_2[H_2])}{K_1 + K_1K_2[H_2] + K_1K_2K_3[CN][H_2]} \quad \text{---(4)}$$

Cuando la eq. 4 se substituye dentro de la ec. 2 resulta:

$$-d[C=C]/dt = \frac{k_1K_1K_2[Rh][H_2][C=C]}{K_1 + K_1K_2[H_2] + K_1K_2K_3[CN][H_2]} \quad \text{---(5)}$$

Los datos cinéticos se ajustan al modelo representado por la ecuación 5.

Efecto del solvente en la actividad catalítica y la selectividad.
Usando como solvente 2-butanona, en la hidrogenación de polibutadieno acrilonitrilo, con catalizador de wilkinson, se reducen los dobles enlaces carbono-carbono internos y el vinílico, dentro del copolímero, y no se hidrogena el grupo nitrilo. Se ha reportado que con clorobenceno en vez de 2-butanona fue necesario incrementar la temperatura de reacción hasta 80°C para tener la misma cuantitatividad de la hidrogenación a un mismo tiempo comparable al de la reacción usando 2-butanona a 40°C, en primer termino se hidrogenan las insaturaciones vinílicas y despues las insaturaciones internas carbono-carbono.

Usando acetato de etilo se observo una actividad catalítica similar a la observada con 2-butanona pero no observa selectividad. Los resultados presentados sugieren que la interacción del solvente con el copolímero es extremadamente importante por su influencia en la naturaleza y rapidez del proceso.

Como se ha visto, la hidrogenación catalítica homogénea con catalizador de Wilkinson tiene excelentes características comparadas con otras catalisis homogéneas y heterogéneas, las condiciones de reacción son mucho más suaves, muy cercanas a las condiciones ambientales, su selectividad es enorme, pues solo hidrogena dobles enlaces carbono-carbono de polímeros insaturados, y su cuantitatividad también es muy grande pues puede hidrogenar completamente las saturaciones olefinicas. Sin embargo tiene características que hacen que no se extienda su uso a niveles industriales; por principio, estos catalizadores son difíciles de preparar, y los sustratos son caros, son los catalizadores de mayor precio en el mercado. En segundo lugar, por su elevada actividad catalítica, son difíciles de recuperar y de reutilizar en virtud de que tienden a envenenarse con facilidad. Estas consideraciones hacen que su uso se restrinja a aplicaciones a nivel de laboratorio.

2.1.3 HIDROGENACION HOMOGENEA CON IONES METALICOS REDUCIDOS CON HIDRACINA. (21)

La hidrogenación de polimeros se ha conseguido por técnicas que requieren el uso de productos quimicos muy reactivos ó catalizadores heterogéneos, ambos de los cuales tienen problemas característicos de manipulación y operación. Así, la técnica que hidrogena con éxito polimeros en forma de látex, es de una adición significativa y útil a los técnicas conocidas para la hidrogenación de polimeros.

Por este metodo, los dobles enlaces carbono-carbono de un polimero insaturado se hidrogenan por adición de un antioxidante, un agente reductor y un reactivador metálico, al polimero en forma de látex.

El procedimiento hidrogena dobles enlaces carbono-carbono de un polimero insaturado preparado a partir de 5 a 100% en peso de la unidad monomérica de dieno conjugado y de 95 a 0% de unidades monómeras etilénicas insaturadas (se combina el polimero en forma de látex). Puede hidrogenar selectivamente dobles enlaces carbono-carbono de la cadena principal o cadenas secundarias del polimero.

Algunos ejemplos específicos del monómero de dieno conjugado del polimero insaturado son: 1,3-butadieno, 2,3-dimetilbutadieno, isopreno y 1,3-pentadieno, y ejemplos específicos del monómero etilénicamente insaturado incluyen los nitrilos insaturados tales como los acrilonitrilo y metacrilonitrilo, hidrocarburos aromáticos monovinílicos tales como estireno (o-, m- y p-), alquilestirenos, hidrocarburos aromáticos divinílicos tales como divinilbenceno, dialquilaromáticos tales como diisopropilbenceno, ácidos carboxílicos insaturados y sus ésteres, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de metilo y metacrilato de metilo; vinilpiridina; y ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo.

El polimero de dieno conjugado se puede preparar por cualquier método de polimerización, tal como polimerización en emulsión, polimerización en solución ó polimerización en masa. Se prefiere que el polimero se prepare por polimerización en emulsión acuosa, y se puede reducir en forma de látex sin previa coagulación ni uso de disolventes orgánicos. Si el polimero a hidrogenar no está en forma de látex, el polimero se ha de poner entonces en medio acuoso. La concentración de látex es de aproximadamente 40% en peso.

El procedimiento comprende:

a) combinar el polimero con:

- 1) un oxidante.
- 2) un agente reductor.
- 3) un activador de ion metálico.

b) calentar la mezcla de reacción de 0°C hasta la temperatura de reacción.

Por este método se hidrogenaron:
látex de NBR látex de SBR.
látex de PBR látex de NR..

La reacción de hidrogenación se efectúa en un recipiente abierto o cerrado. La temperatura de reacción es de 20 a 150°C. Se prefieren temperaturas no mayores de 100°C, para asegurar hidrogenación selectiva e inhibir reacciones secundarias indeseables. No se requieren recipientes diseñados para soportar altas presiones, la presión puede estar comprendida entre la presión atmosférica y 300kg/cm².

En esta reacción de hidrogenación se requieren iones metálicos o sales que sean reducidos por la hidracina, como iniciadores metálicos, excepto cuando se usan hidroperóxidos. Muchos iones metálicos reaccionan con la hidracina y son reducidos a estados de valencia inferiores, o a los propios metales dependiendo de las condiciones de reacción. La siguiente lista es representativa de los metales cuyos iones o sales reaccionan con hidracina, y que son útiles:

Antimonio	Molibdeno
Arsénico	Níquel
Bismuto	Osmio
Cerio	Manganeso
Cromo	Mercurio
Cobalto	Selenio
Cobre	Plata
Oro	Telurio
Hierro	Estaño
Plomo	Vanadio

Algunos oxidantes útiles son: oxígeno, aire y peróxido de hidrógeno. Se pueden elegir otros oxidantes entre los hidroperóxidos disponibles en el comercio, como el hidroperóxido de cumilo.

Además de ser una técnica selectiva y realizarse a condiciones moderadas de operación, este procedimiento de hidrogenación también tiene la ventaja de que se hidrogena sin formación apreciable de gel, y además no produce subproductos ambientales indeseables. Sin embargo, por tratarse de una hidrogenación en medio homogéneo, tiene la desventaja que representa la remoción del catalizador, además de que por este método difícilmente se alcanza hidrogenación completa de los sustratos olefinicos insaturados, siendo el grado de hidrogenación en la mayoría de los casos entre 75-80%^(*). Por otro lado, esta técnica de hidrogenación es muy lenta, ya que se prolonga por varias horas.

(*) Véase resumen de la hidrogenación homogénea modificada.

2.1.4 HIDROGENACION POR CATALISIS CON METALES COMPLEJADOS CON CAPROLACTAMA.⁽¹⁶⁾

En esta hidrogenación, el catalizador es un complejo coordinado de cloruro de cobalto con una lactama u otra amida o urea, en el cual el CoCl_2 está presente en el complejo ya sea interior o exteriormente (Fig. 5). El cloruro de cobalto-caprolactama es un complejo de coordinación y es un catalizador efectivo para la hidrogenación. También se han probado complejos de cloruro de cobalto con bi, tri y tetracaprolactama como catalizadores para hidrogenar dando estos resultados indeseables. Solamente el cloruro de cobalto hexacaprolactama y el cloruro de cobalto octocaprolactama han dado resultados satisfactorios y reproducibles en el rango de 95-195°C.

Este catalizador posee varias ventajas, es soluble en una variedad de compuestos orgánicos tales como lactamas amidas, ureas u otros compuestos que contienen nitrógeno adyacente a grupos cetona o aldehído, formando una solución homogénea, es de fácil manejo y puede utilizarse en procesos de hidrogenación continua.

El complejo de coordinación de cloruro de cobalto se produce por un suave calentamiento de una solución de lactama u otra amida o urea, con cloruro de cobalto para formar el complejo de coordinación.

El complejo de cloruro de cobalto hexa- u octalactama se reduce con triálquil o triaril aluminio, para formar un producto activo en la hidrogenación de polímeros insaturados. La relación molar del cloruro de cobalto con lactama y con el compuesto de aluminio es 1:6:6 o 1:8:8, sin embargo se puede usar más agente reductor pero es innecesario y antieconómico. La presencia de la lactama en el catalizador de hidrogenación estabiliza el intermediario de cobalto, el cual es el catalizador activo en la hidrogenación y hace compuestos hidrogenados solubles en el medio de reacción previniendo la agregación a estos de compuestos insolubles.

La relación molar del agente reductor con el metal de transición en el complejo de lactama es muy crítica. Las relaciones preferidas de Al/Co son: 6:1 y 8:1.

La fórmula general de la lactama es :

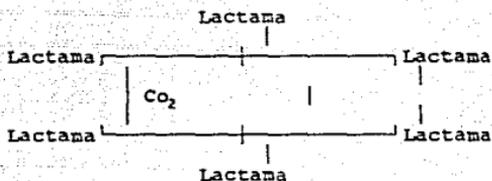


cuando $n=4$ se denomina caprolactama.

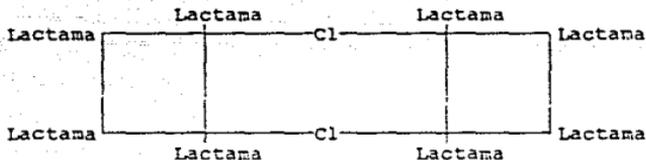
La reacción se lleva a cabo en tolueno, pero se pueden usar otros solventes (aromáticos) en los cuales el producto de reacción sea soluble.

FIG. 5

Complejo Exterior:



Complejo interior:



En la hidrogenación homogénea modificada, se presentan reacciones laterales, alteración de la cadena principal, así como los problemas inherentes a las hidrogenaciones con catalizadores homogéneos, es decir, se dificulta su separación del hule hidrogenado así como el tratamiento para reutilizarlo, prácticamente estos catalizadores no pueden reutilizarse. Es por ello que la hidrogenación catalizada con níquel/Kieselgur sigue preedominando entre los procesos industriales de hidrogenación de polímeros insaturados.

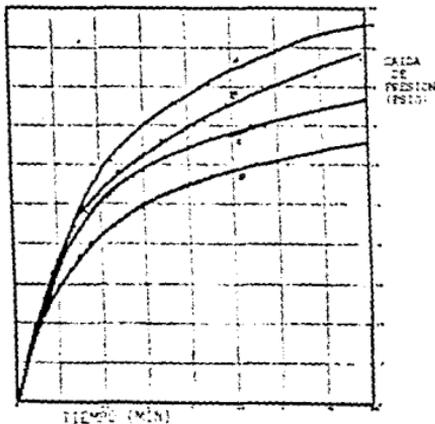


FIG. 6 EFECTO DE LA COAGULACION Y SECADO PREVIO EN LA HIDROGENACION DE PBO.

- A. COAGULADO Y SECADO A VACIO EN LABORATORIO.
- B. COAGULADO Y SECADO A VACIO EN PLANTA PILOTO
- C. COAGULADO Y SECADO CON AIRE EN LABORATORIO
- D. COAGULADO Y SECADO CON AIRE EN PLANTA PILOTO

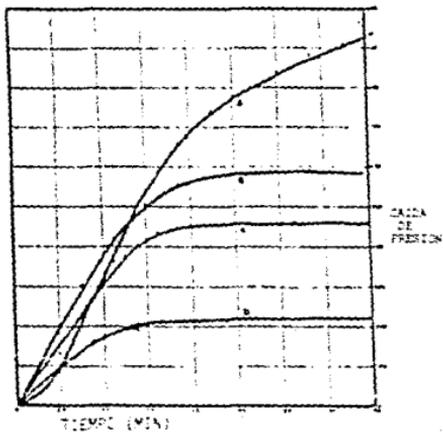


FIG. 7 EFECTO DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR EN LA HIDROGENACION DE PBO

- A. 1 VOLUMEN DE CATALIZADOR
- B. 2 VOLUMENES DE CATALIZADOR
- C. 3 VOLUMENES DE CATALIZADOR
- D. 4 VOLUMENES DE CATALIZADOR

2.2 HIDROGENACION HETEROGENEA.

Muchos investigadores han preferido la catalisis heterogenea. Rachapudy y colaboradores reportaron que la catalisis heterogenea de niquel sobre kieselgur o paladio sobre carbonato de calcio producen productos mas puros que los obtenidos por medios de catalisis heterogenea (esto es, hidrogenacion completa, sin grupos extraños o con amplios cambios estructurales). En otros trabajos se ha usado platino negro como un catalizador heterogeneo.

Los metales nobles tales como el platino, y paladio, se usan frecuentemente como catalizadores de hidrogenacion. Dado que esos metales nobles son caros, se usan en las menores cantidades posibles cuando se efectuan hidrogenaciones selectivas.

Otra tecnica de catalisis heterogenea consiste en usar un catalizador compuesto por un soporte poroso, en polvo o granular, y soportados a el un metal elegido de entre los grupos Ia, IIa, IIIa, IVa, Va y VIa de la tabla periodica, germanio y antimonio.

En general, las catalisis heterogeneas se caracterizan por la facilidad de recuperar el catalizador y de reaprovechamiento, operando satisfactoriamente por prolongados intervalos de tiempo, amén de la separación del catalizador y el producto final.

2.2.1 CATALIZADO CON NIQUEL SOBRE KIESELGUR.^(3,4,5,6)

La catalisis con Ni-kieselgur proporciona esencialmente hidrogenacion completa sin cambios en gran escala en la estructura molecular y sin incorporacion de fragmentos interferentes de catalizador.

La evaluacion del polibutadieno/estireno hidrogenado con niquel sobre kieselgur, le proporciona propiedades a baja temperatura y otras no sobresalientes. En esta hidrogenacion hay que tener cuidado en la omision de agentes antioxidantes y la proteccion del hule con sello de nitrogeno, principalmente la primera.

Un pretratamiento se traduce en una mejora en el grado de hidrogenacion. El efecto de varios pretratamientos al polimero antes de hidrogenarlo se muestra en la figura (6).

Antes de hidrogenar es conveniente que el polimero sea coagulado y secado a vacio, la calidad de este pretratamiento se reflejara en el porcentaje de insaturacion del producto hidrogenado. Por ejemplo, un polimero precipitado con alcohol y secado a vacio a 65°C se hidrogeno para dar un producto con una insaturacion del 29.1%, mientras que una muestra coagulada con

ácido en una planta piloto y secada con tiro forzado a 105°C fue hidrogenado a condiciones similares a la muestra anterior pero su grado de insaturación fue de 43.4%.

El efecto de la cantidad de catalizador en el grado de la hidrogenación se muestra en la Fig. (7). El efecto de la cantidad de catalizador es proporcional a la hidrogenación del hule. Es preferible que la forma de adición del catalizador sea en batch, que en adiciones sucesivas de catalizador. La hidrogenación es más efectiva a temperaturas altas, hasta 230°C pues la degradación del polímero se presenta a 260°C.

El número de propiedades que influyen las propiedades del hule hidrogenado es amplia, tales factores como el tipo de monómero, el proceso de polimerización y el peso molecular influyen las propiedades de los elastómeros sintéticos hidrogenados. Sin embargo el grado de hidrogenación alcanzado es de primer importancia.

Conforme progresa la reacción el doble enlace desaparece y la cadena será más rígida. El desplazamiento de los segmentos lineales de las macromoléculas del hule están mutuamente interconectados, y los segmentos tienen, entonces, menos movilidad que aquellos polímeros sin ramificaciones grandes. El número de segmentos se incrementa con el peso molecular del polímero lineal, y el movimiento de cualquier segmento está determinado por el desplazamiento de dos segmentos adyacentes. La hidrogenación restringe además la movilidad. La activación del doble enlace por el catalizador será más difícil.

Se concluye que el grado de hidrogenación se incrementa conforme se incrementa la temperatura, cantidad de catalizador y tiempo de reacción. El polímero de más bajo peso molecular se hidrogena más fácilmente. Esta reacción no está acompañada de isomerización ni por ciclización. Entre las ventajas más significativas para el uso del catalizador níquel/Kieselgur esta su elevada cuantitatividad, además de que la remoción de catalizador se efectúa con facilidad por medio de filtración, y debido a la naturaleza del catalizador este puede reutilizarse por un periodo prolongado de tiempo.

Entre las desventajas asociadas con el uso del catalizador de níquel/Kieselgur, se puede mencionar que se requieren grandes cantidades de catalizador en polvo fino para completar la hidrogenación en un tiempo razonable, en virtud de que la reacción requiere la difusión de muchas moléculas de polímero dentro de los poros del catalizador, cuando el metal activo (níquel) está presente. Este este proceso se hace lento con moléculas grandes.

2.2.2 HIDROGENACION CATALIZADA POR METAL SOPORTADO EN SILICA. ⁽²²⁾

Se conocen varios metales y no metales que actúan como catalizadores de hidrogenación, estos generalmente incluyen metales del grupo VIII de la tabla periódica, particularmente hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino. En muchos casos estos catalizadores están soportados en soportes porosos como carbón, alumina, sílica, sílica-alumina, y tierras de las diatomáceas.

En hidrogenación, la actividad catalítica de estos catalizadores soportados depende en gran medida de las características del soporte. La actividad hidrogenante decrece cuando el diámetro de partícula del soporte aumenta, dentro de ciertos límites. Con el fin de incrementar la actividad catalítica de estos catalizadores hidrogenantes, es necesario disminuir el diámetro de la partícula del soporte. Esto, sin embargo, hace más difícil separar el catalizador del producto después de la hidrogenación. La separación será más difícil en el caso de hidrogenación de polímeros, porque, a menos que se trate de una hidrogenación de compuestos de bajo peso molecular, la mezcla de reacción tiene una alta viscosidad. En resumen, la actividad hidrogenante y facilidad para separar el catalizador soportado determinan el tamaño global de la partícula, por ejemplo, el carbón que tiene un pequeño diámetro de partícula es usado como soporte y es una práctica común granularlo con el fin de mejorar la separabilidad del catalizador sin degradar su actividad hidrogenante.

Para que el proceso de hidrogenación de un polímero de dieno conjugado sea efectivo, debe usarse sílica porosa que tenga una área superficial específica de no más de $500\text{m}^2/\text{g}$, y un diámetro de poro promedio de 100 a $1,000\text{Å}$. La sílica que excede el área superficial específica de $600\text{m}^2/\text{g}$ tiene un número de poros que no muestran actividad hidrogenante. La sílica que tiene un diámetro de poro de menos de 50Å tiene poca actividad hidrogenante en un polímero que tenga un gran volumen. La sílica que tiene un diámetro de poro promedio que excede $1,200\text{Å}$ tiene actividad hidrogenante satisfactoria pero tienen dificultad de separación posterior a la hidrogenación. En virtud de la actividad hidrogenante y la separabilidad del catalizador, se prefiere sílica que tenga diámetro de partícula entre 0.1 a 2.0mm. Si el diámetro de partícula es menor de 0.1mm, la separación del catalizador del producto final se dificulta, y si es mayor de 2.0 se reduce notablemente su capacidad de hidrogenación. No existe alguna limitación particular adicional para el uso de la sílica. Se puede usar sílica gel empleada para el control de humedad, cromatografía de gases y cromatografía de capa gruesa, sin que tampoco importe la forma de la partícula. Cuando se usa como soporte tierra de las diatomáceas el catalizador tiene muy poca actividad hidrogenante, cuando se usa sílica-alumina o alumina como soporte en la

hidrogenación de un copolímero de acrilonitrilo-butadieno, el grupo nitrilo del copolímero es reducido y la selectividad de la hidrogenación también se reduce. Con carbón activado, la actividad hidrogenante es buena pero existen problemas al separar el catalizador por filtración después de la reacción.

El catalizador usado puede ser metálico ó no metálico que tenga habilidad de hidrogenar. Algunos ejemplos específicos de metales para catalizadores metálicos soportados son: Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Os, Pt, Cr, Mn, Ti, V, Zr, Mo y W. y ejemplos específicos de catalizadores no metálicos son Te y As. El catalizador soportado en sílica puede ser obtenido por impregnación de una solución acuosa de una sal del metal ó no metal en la sílica y sujetando a la sílica impregnada a un tratamiento reductivo. La cantidad de catalizador impregnado en la sílica es generalmente de 0.01 a 10% en peso, basado en el soporte.

El polímero de dieno conjugado para hidrogenarse, es un polímero ó un copolímero con 10 a 100% en peso de monómero de dieno conjugado y 90 a 0% de monómero etilénicamente insaturado. Ejemplos específicos de los monómeros son: 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno. Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados que incluyen nitrilos insaturados son: acrilonitrilo, metacrilonitrilo; hidrocarburos monovinílicos aromáticos como estireno; ácidos carboxílicos insaturados y sus ésteres como: ácido acrílico.

Los polímeros de dieno conjugado son producidos por un método conocido tal como polimerización en solución ó polimerización en emulsión. Algunos ejemplos clásicos del polímero de dieno conjugado son: polibutadieno, poliisopreno, copolímero gradual ó de bloque de butadieno/estireno y de acrilonitrilo/butadieno.

La reacción de hidrogenación se lleva a cabo usando una solución del polímero obtenido por polimerización en solución, ó usando una solución del polímero sólido en un solvente. La concentración del polímero en la solución es de aproximadamente 40% en peso. Puede usarse cualquier solvente siempre que no tenga efectos negativos en el catalizador, por ejemplo: benceno, tolueno, xileno, hexano, ciclohexano, tetrahidrofurano, acetona, metiletil cetona y acetato de etilo.

La temperatura de reacción es entre 20 y 150°C, cuando las temperaturas son mayores que 150°C, ocurren reacciones laterales, por ejemplo hidrogenación del solvente, hidrogenación de insaturaciones aromáticas. La presión del hidrógeno es de 5 a 200kg/cm², las presiones mayores de 300kg/cm² no son prácticas porque el costo del equipo se incrementa y el manejo del reactor se hace problemático.

Después de la hidrogenación, el catalizador soportado se separa de la solución del polímero hidrogenado, por métodos convencionales como precipitación, separación centrífuga ó

filtración. El polímero hidrogenado es a su vez separado de la solución por métodos convencionales como arrastre de vapor, este método consiste en poner en contacto a la solución polimérica con vapor, otro método comprende tambores de secado, en el cual la solución polimérica es calentada dentro de un tambor girante para evaporar el solvente. Otro método consiste en la adición de una sustancia que no sea soluble en la solución polimérica, para precipitar el polímero. Después que el polímero hidrogenado se ha separado de la solución, se sujeta a un paso de secado que involucra remoción de agua, secado con aire caliente, secado a vacío o secado por extrusión y finalmente se recupera un producto sólido.

El proceso de hidrogenación heterogénea con metales soportados, posee la desventaja que representan los tratamientos necesarios para preservar el área superficial específica y diámetro de la partícula, lo que obliga a la necesidad de equipo adicional. Posee además, los problemas inherentes a los catalizadores heterogéneos como los de difusión, debidos principalmente a que el sustrato es una macromolécula. El costo de estos catalizadores es menor al de los catalizadores homogéneos para hidrogenación.

Por las desventajas antes mencionadas, y por tener menos selectividad y rendimiento que la catálisis heterogénea con níquel/kieselgur, la catálisis con metales con un soporte poroso no ha tenido la aceptación industrial que la correspondiente hidrogenación con catalizador de níquel/kieselgur.

2.2.3 CATALIZADA POR CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS EN SILICA EN LECHO FIJO. (23)

Este proceso para la hidrogenación de polímeros olefinicos comprende contacto del polímero en solución con hidrógeno gaseoso o disuelto en un lecho fijo de un catalizador heterogéneo de partícula sólida. El catalizador heterogéneo para la hidrogenación comprende sílica que tiene una área superficial en el rango de 120-160 m²/g (medido con el método BET/N₂) y un volumen de poro de cerca 1.5-2.5 cm³/g (medido por adsorción de dibutilftalato), y teniendo depositado al metal a partir del contacto con una solución alcohólica del metal, seguido por la reducción del metal con un gas reductor a relativamente baja temperatura (200°C), para producir un catalizador activo para la reducción de un polímero olefinico.

Se ha encontrado que la hidrogenación más efectiva puede ser alcanzado cuando el flujo de la solución polimérica a través del lecho fijo de catalizador es ascendente.

Catalizador. Los catalizadores comprenden cualquier metal del grupo VIII, VI(B), I(B), II(B). Ejemplos representativos de los metales que pueden usarse para la hidrogenación son Ru, Rh, Pa, Ir, Pt, Ni, Co, Fe, Cr, Sn, Zn, y mezclas de ellos. Se prefiere usar níquel. El material soporte se selecciona de entre el grupo que consiste de óxidos inorgánicos refractarios, que tienen áreas superficiales definidas y volúmenes de poro característicos. El área superficial del soporte debe ser entre $120-160\text{m}^2/\text{g}$ y el volumen de poro entre $1.5-2.5\text{cc/g}$. Ejemplos específicos de materiales de soporte incluyen sílica precipitada, fosfato de aluminio, y otros materiales inorgánicos refractarios. El soporte más preferido para preparar el catalizador es sílica. Una sílica específica comercial que puede ser usada es Hi-sil 210, manufacturada por PFG. Este material es preparado por una técnica de precipitación que da partículas esféricas muy finas.

El catalizador se prepara mediante una solución de metal ó compuesto metálico en un solvente no acuoso, combinando la solución de metal con el material de soporte, y renovando el solvente para obtener una mezcla de soporte y metal. Después de la impregnación del soporte con la solución no acuosa del metal, el exceso de disolvente se remueve, el soporte impregnado es activado reduciendo el catalizador a una temperatura elevada por un periodo de tiempo suficiente para convertir substancialmente todo el metal en metal activo. El paso de activación es realizado contactando el compuesto con un gas reductor que comprende hidrogeno. El gas reductor puede ser convenientemente disuelto con un gas inerte como nitrógeno. La temperatura a la cual la activación tiene lugar es entre 200 a 400°C . Después de la activación el catalizador contiene desde 2 a 20 en peso de metal. Otras composiciones catalíticas incluyen níquel-paladio-sílica, níquel-cobre-sílica.

Polímeros olefinicos. Los polímeros que se hidrogenan son polímeros diénicos, aunque se prefiere usar copolímeros aromáticos diénicos. Las cantidades relativas de monómeros aromáticos y diénicos usados para la preparación del copolímero se hallan entre 10 y 90% en peso. Pueden usarse mezclas de sustratos poliméricos.

Condiciones de hidrogenación. La reacción de hidrogenación se realiza usando las cantidades de hidrógeno necesarias para hacer reaccionar un número significativo de los enlaces insaturados presentes en el sustrato polimérico. Generalmente, la hidrogenación del sustrato trans, insaturación vinilica e insaturación de estireno tiene lugar durante la reacción de hidrogenación. Por "insaturación de estireno", se entienden las insaturaciones aromáticas presentes. Generalmente, puede removerse entre 95% y 100% de la insaturación olefinica puede ser hidrogenada, con cerca de 5% de hidrogenación de la insaturación aromática.

Preferentemente, la hidrogenación tiene lugar a temperaturas en el rango de $50-200^\circ\text{C}$ y cerca de $7-50\text{ kg/cm}^2$ de presión de hidrógeno en periodos de tiempo de media hora a veinte horas. El

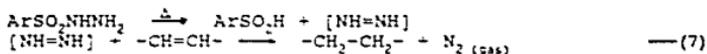
gas hidrógeno es la fuente preferida de átomos de hidrógeno, también operan satisfactoriamente otros donadores de hidrógeno, también se pueden usar mezclas de fuentes de hidrógeno.

La hidrogenación se realiza en un reactor de lecho fijo, conteniendo el catalizador heterogéneo soportado, la solución polimérica, puede fluir ascendentemente o descendientemente, se prefiere que la dirección del flujo sea ascendente. Se prefiere realizar la hidrogenación en un proceso continuo.

La hidrogenación con catalizador en lecho fijo es ideal para hidrogenar en proceso continuo, además tiene la ventaja de no requerir equipo adicional para la remoción del catalizador. Sin embargo, este proceso no ha sido ampliamente difundido principalmente por los problemas en la preparación del catalizador, operación del reactor y la desactivación del catalizador por incrustaciones de la masa polimérica fluyente. Por tal motivo la reducción con catalizador heterogéneo de níquel/kieselgur sigue siendo la técnica más práctica para la hidrogenación de hule sintético en escala industrial.

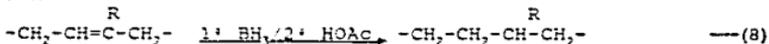
III.- HIDROGENACION NO CATALITICA.

De entre los metodos de hidrogenación no catalitica de polímeros insaturados, la reducción con diimida ha sido el más popular, por ser el más conveniente para trabajos a escala de laboratorio. Reaccion (7).



Bajo condiciones adecuadas se obtienen altos niveles de hidrogenación. El orden de reactividad es unidades 1,2 > cis-1,4 > trans-1,4. La secuencia hidrogenada concuerda satisfactoriamente con los valores esperados para un copolímero estadísticamente ideal. Desafortunadamente la hidrogenación con diimida (generada a partir de p-toluensulfonilhidrazida (TSH)) no solo satura los dobles enlaces 1,4 sino que también promueve la isomerización cis-trans de las unidades 1,4 remanentes. El ataque de fragmentos de hidrazida a la cadena polimérica es otra reacción colateral, la cual puede ser minimizada por adición de antioxidantes. Por otra parte, se ha reportado que la despolimerización y ciclización acompañan a la reducción de cis-1,4 PIP.

Otros procesos de hidrogenación involucran el uso de boranos, reacción (8), las unidades 1,2 y 3,4 son las más reactivas en este proceso. Sin embargo el corte de cadena a menudo acompaña a esta reacción.



3.1 REDUCCION POR DIIMIDA. (6,13)

Las técnicas de hidrogenación generalmente involucran catálisis heterogénea, o metodos de productos químicos altamente reactivos, sujetos a considerables desventajas desde el punto de vista tecnológico.

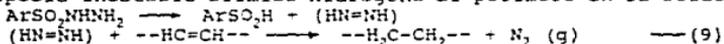
H. J. Hardwood⁽²⁾ y colaboradores, exponen la hidrogenación de diversos polímeros de butadieno y de poliisopreno con diimida generada in situ a partir de p-toluensulfonilhidrazida. Los mejores resultados se obtuvieron cuando se calentaron soluciones concentradas del polímero con un exceso de cinco veces p-toluensulfonilhidrazida. Mango⁽³⁾ expone la hidrogenación homogénea de una serie de sustratos poliméricos insaturados con diimida formada por descomposición térmica de p-toluensulfonilhidrazida a temperaturas elevadas (110 a 160°C), en disolventes aromáticos.

(2) Hardwood H.J. Die makromolekulare chemie, **163**, p1-12 (1973)

(3) Mango L.A., Lantr R.W., Die makromolekulare chemie, **163**, p1-12 (1973)

La técnica involucra generación in situ de diimida mediante el calentamiento de toluensulfonilhidrazida, en un solvente aromático de alto punto de ebullición, tal como el xileno en el cual se disuelve el polímero que será hidrogenado.

La especie inestable diimida hidrogena al polímero en la solución.



La reacción (9) es homogénea y es conducida a presión bajo atmósfera de nitrógeno, justo por debajo de la temperatura de ebullición del solvente xileno.

Se ha encontrado que la reacción de hidrogenación con diimida, no solo hidrogena el enlace carbono-carbono del polímero, sino que también causa que los dobles enlaces en el polímero sean isomerizados. La isomerización también ocurre en el trans-1,4 PBD parcialmente hidrogenado. No se sabe hasta el momento si la isomerización es una reacción lateral independiente de la hidrogenación o si es parte del mecanismo de la hidrogenación. La isomerización se presenta cuando la hidrogenación no es completa y varía con el grado de hidrogenación.

Los dobles enlaces sobrantes del cis 1,4 PBD Y trans-1,4 PBD han mezclado unidades estructurales cis/trans con una alta concentración en trans, estos sobrantes son estabilizados. Es menor el grado de isomerización que sufre el trans-1,4 PBD.

Como se ha señalado, la hidrogenación con diimida generada in situ, proporciona productos con ciertos grados de isomerización, entrecruzamientos y ataques a la cadena polimérica. A nivel industrial, la generación in-situ de la diimida, representa un problema importante, por ello, esta técnica tiene su campo de aplicación a nivel de laboratorio. La hidrogenación con catalizador heterogéneo de níquel/kieselgur tiene selectividad y rendimiento similares a los de la hidrogenación con diimida, pero se prefiere en virtud de la facilidad de su aplicación a escala industrial y de la omisión de equipo para eliminar ArSO_2H subproducto en la generación de la diimida.

3.2 REDUCCION POR BORANOS.⁽¹⁶⁾

Este sistema no catalítico es particularmente adecuado para la reducción de polímeros de alto peso molecular. La reducción es efectuada por la adición de B-H sobre el sustrato olefínico, Seguido por hidrogenólisis del enlace C-B. La reducción requiere altas temperaturas (190-225°C). La isomerización acompaña al proceso de hidrogenación.

Por esta técnica se redujo cuantitativamente cis-1,4 PBD y cis-1,4 PIP, para formar un polietileno cristalino. También se reportó reducción de polipiperileno y butadieno polimerizado por

radicales libres y hule butadieno estireno. La reacción fue detenida a cualquier nivel de conversión deseado con un exceso de mono olefina. La hidrogenación de mono olefinas simples se consiguió con la adición de boro, monoalquil boranos y trialquil boranos, con hidrógeno presionado dentro del reactor a 140 kg/cm² y 225°C, la reacción tuvo rapidez apreciable solo hasta que la temperatura se elevó por sobre 200°C y la reacción tuvo lugar en unas pocas horas a 240°C. La adición de ácidos de Lewis tuvo efectos inhibitorios sobre la reducción en tanto que las bases de Lewis catalizan la adición de enlace B-H al sustrato olefinico.

Se reportó hidrogenación de cis-1,4 PBD disuelto en benceno con diisobutil borano a 176 kg/cm² y 200°C para producir un polímero cristalino de características semejantes a las del polietileno de moderado peso molecular de alta densidad.

Después de 250°C se presenta la degradación térmica de aquellos polímeros preparados por radicales libres que aquellos preparados por catalizador de Ziegler.

Se alcanzó reducción parcial del 1,4 PBD conduciendo la reacción en presencia de olefinas simples o terminales. Las reacciones terminadas por limitación de hidrógeno o por caída de temperatura produjeron geles que podían solubilizarse en ácido propanoico.

En el mecanismo de la reacción el paso determinante es la hidrogenólisis del enlace carbono-boro.

Esta técnica presenta una interesante opción para la hidrogenación de polímeros insaturados, debido a que las condiciones de reacción son similares a las de la hidrogenación heterogénea pero con un catalizador de menor precio. Sin embargo, esta técnica de hidrogenación no está bien estudiada y aun existen aspectos oscuros no bien comprendidos como la degradación de la cadena polimérica que tiene lugar durante la hidrogenación; la hidrogenación heterogénea con níquel/Kieselgur en cambio, es una técnica bien estudiada que no presenta ataques a la cadena principal durante su desarrollo y en el cual la remoción del catalizador no es un problema.

IV PROPIEDADES. (4.22)

Se ha mostrado que polímeros y copolímeros hidrogenados producen una clase de termoplásticos de sobresaliente punto de congelamiento, resistencia al aceite, y esfuerzo tensil, estas propiedades sugieren su aplicación en artículos plásticos para uso en ropa de lluvia, cubiertas protectoras, celdas de almacenamiento de combustible. El polímero de dieno conjugado hidrogenado puede usarse en una amplia gama de aplicaciones, tiene excelente habilidad para resistir la intemperie, resistencia al ozono, estabilidad térmica, estabilidad oxidativa, resistencia al clima frío y excelente aptitud a la intemperie.

A pesar de ello, los grados significativos de insaturación que permanecen después de la hidrogenación son puntos disponibles para el ataque degradativo del medio ambiente.

Los productos de las hidrogenaciones por los diversos catalizadores fueron caracterizados por viscosidad intrínseca, cromatografía de permeación en gel (GPC), espectroscopia de infrarrojo y viscosidad dinámica. Cabe señalar que solo en la catálisis heterogénea se encontraron productos completamente hidrogenados, sin incorporación de grupos extraños y sin cambio significativo en la estructura molecular de la cadena.

4.1 PROPIEDADES FÍSICAS Y MECANICAS.

Las numerosas evaluaciones de las propiedades físicas de estos plásticos, muestran que en general se incrementan las propiedades de esfuerzo tensil, resistencia al hinchamiento y resistencia al ozono cuando se incrementa el grado de hidrogenación. Básicamente, las propiedades de los polibutadienos hidrogenados con diversos catalizadores son las mismas, esto en virtud de que el producto de la hidrogenación es el mismo (polietileno o poli-1-buteno), en algunos casos ciertas propiedades se manifiestan con mayor fuerza para el caso de una hidrogenación catalítica específica, por ejemplo: El polibutadieno hidrogenado con níquel/Kieselgur, es hidropol plástico, el hidropol plástico tiene la característica de modificar su estructura por trabajo en frío, lo que aumenta su dureza y disminuye su elongación por aplicación de esfuerzo. Las excelentes propiedades dieléctricas del hidropol plástico combinadas con sus propiedades a baja temperatura indican que puede ser usado como aislante eléctrico. Tiene una plasticidad elevada y se ablanda a 60°C.

En términos generales el polibutadieno lineal hidrogenado, es virtualmente idéntico al polietileno lineal, con la misma viscosidad intrínseca en clorobenceno a 135°C. Las propiedades en

estado solido del polibutadieno hidrogenado, contienen cerca de 20 radicales etilo por 1,000 atomos de cadena principal, estrechamente parecido a los del polietileno ramificado comercial. Además, El polimero hidrogenado tiene temperatura de transición de vidrio más alta conforme aumenta el grado de hidrogenación.

Con la hidrogenación se incremento la cristalinidad y la densidad, lo que sugiere que la hidrogenación viene acompañada por perdida de elasticidad. La temperatura de transición de vidrio es parecida a la del polietileno. La fig 3, revela el cambio en la temperatura de transición de vidrio de la fase hule como un resultado del procedimiento de hidrogenación. Este cambio de cerca de 15°C es consistente con los datos producidos por el calorimetro diferencial.

El polibutadieno hidrogenado (HPB), tiene la misma estructura quimica que el polietileno lineal, siempre que la polimerización del polibutadieno proceda con adición 1,4 y el PSD resultante sea completamente hidrogenado. Sin embargo el HPB tiene bastantes diferencias de propiedades con respecto al polietileno lineal. La diferencia más marcada es que el HPB, principalmente el de cadena interrumpida tiene una gran recuperación elastica a gran esfuerzo longitudinal aplicado. Además el HPB es transparente, una película de HPB puede ser formada a mas bajas temperaturas que el polietileno, teniendo un peso molecular comparable.

Las películas de HPB, principalmente las interrumpidas, manifiestan mucho mejor recuperación elástica que las películas de polietileno cristalizado. Se ha reportado que flexionando similarmente polibutadieno hidrogenado (HPB), y polietileno se encuentra que el polietileno se fractura a -75°C cuando el HPB aun sigue intacto. Las propiedades elasticas del HPB provienen de la orientación cristalina reversible, la cual ocurre a esfuerzos grandes. Esta orientación reversible es debida a una estructura esferulitica libre, mostrada por el patron de dispersión de luz ultravioleta. En el caso del polietileno, el tiempo de orientación cristalina es muy lento, mas aun, en el caso de grandes deformaciones el cristal no puede orientarse sin el rompimiento de esferulitas, esto causa la deformación irreversible.

Para contrastar las fases los sistemas binarios dieno/dieno, las muestras entre cruzadas de los dibloques B_1/B_2 , fueron manchadas con un metodo de ebonita. En estas micrográficas se observo una clara evidencia de la separación de microfases. La naturaleza bifasica del dibloque B_1/B_2 , pueden ayudar a explicar la interesante conducta de esfera tensil mostrada. La inusual capacidad de orientación de esfuerzos del dibloque B_1/S también es evidente en la conducta deformación esfuerzo tensil de muestras moldeadas en heptano y ciclohexano.

La densidad del sólido a 25°C esta entre el rango de 0.913 a 0.917, valores que son ligeramente menores que los del LDPE y la

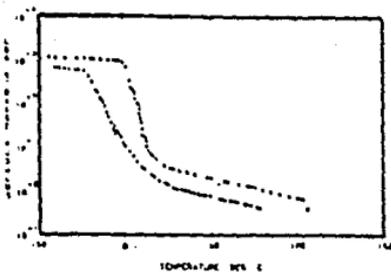


FIG. 8 DEPENDENCIA DEL MÓDULO DE ELASTICIDAD CON LA TEMPERATURA PARA DIBLOQUES DE BUTADIENO/ESTIRENO Y DE BUTADIENO/ESTIRENO HIDROGENADO.

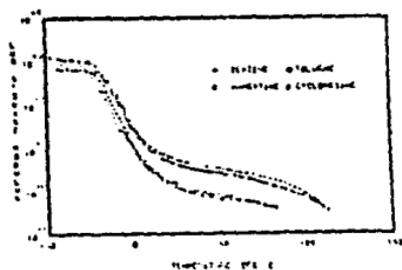


FIG. 9 DEPENDENCIA DEL MÓDULO DE ELASTICIDAD CON LA TEMPERATURA PARA DIBLOQUES HIDROGENADOS DE BUTADIENO ESTIRENO PARA DIFERENTES SOLVENTES

TABLA IV. PROPIEDADES DEL POLIPENTANAMER HIDROGENADO CON DIIMIDA.

<u>TIEMPO</u> <u>(min)</u>	<u>INSATS</u> <u>TRANS</u>	<u>T_m</u> °C	<u>DENS.</u>	<u>ENTALPIA DE FUSION</u>		<u>§ CRISTALINIDAD</u>	
				<u>ΔH_F</u> cal/g	<u>ΔH_U</u> CAL/G	<u>IR</u>	<u>DSC</u>
0	100	-	0.879	-	-	-	-
10	84	-	0.914	-	-	-	-
20	49	81	0.917	17	35	57	49
30	18	111	0.940	36	49	76	73
40	9	122	0.942	34	46	80	74
60	1	128	0.957	42	52	81	81
120	0	129	0.967	46	54	82	85
180	0	130	0.971	51	59	85	86

temperatura de fusión para muestras terminadas es aproximadamente 100°C. La celda unitaria del cristal de HPB es virtualmente idéntica a la del polietileno. Para pesos moleculares cercano a 10⁵, el HPB es aproximadamente 50% cristalino. En estado sólido sus propiedades son similares a las del LDPE. Las densidades así como los grados de cristalinidad entre el HPB y el polietileno son muy similares, ligeramente son mayores los valores correspondientes al HPB. La forma del cristal del HPB fue investigada con el método de difracción de rayos X, esta prueba indica que la forma del cristal es ortorrómbica para las formas interrumpida y recocida. Este cristal es el mismo para el polietileno.

La temperatura de fusión del HPB con aproximadamente el 10% de producto de adición 1,2 decrece con un incremento en el peso molecular, lo cual se asocia con un decremento en la cristalinidad. La temperatura de transición de vidrio del HPB sindiotáctico con aproximadamente 100% del producto 1,2 es cerca de 9°C mayor que el valor del poli-1-buteno isotáctico. Se concluye que las secuencias isotácticas de unidades 1-buteno poseen una movilidad segmental menos restringida que la de las secuencias sindiotácticas.

La resistencia a la oxidación del hule tetrametileno-etileno-acrilonitrilo (TEAN), que es el producto de la hidrogenación de NBR con catalizador de Wilkinson, conteniendo 0.15 fracción mol de acrilonitrilo a 100°C en atmósfera de oxígeno, fue aproximadamente 1,000 veces más grande que la del sustrato sin que ninguno de ambos contuviera un antioxidante. El NBR hidrogenado (TEAN) con 39% de acrilonitrilo exhibió un excepcional esfuerzo tensil (11 MPa) también tiene una alta elongación (910%). La resistencia al esfuerzo tensil del TEAN se atribuye a la cristalinidad observada.

El material de partida es completamente amorfo, mientras que el producto hidrogenado tiene 85% de cristalinidad con temperatura de fusión de 130°C. Debe notarse que la reacción de hidrogenación con diimida procede algunas veces más rápidamente con dobles enlaces cis que con dobles enlaces trans, y que los dobles enlaces cis desaparecen después de 20min de reacción. Entonces el contenido de doble enlace trans residual contenido en la tabla IV, muestra esencialmente la cantidad total de insaturación presente en el polímero, con excepción de la muestra tomada a 10min que tiene un ligero contenido e insaturación cis.

Las entalpías de fusión reportadas en la tabla IV están determinadas de la siguiente manera: ΔH_f desde el área bajo la endotérmica de fusión en el DSC, y ΔH_f por el llamado método diluyente, que es, debido a la depresión de la temperatura de fusión observada en presencia de decalin. La relación entre la t_m y ΔH_f (unidad) es:

$$1/t_m - 1/t_m^0 = (R/\Delta H_f) (V_2/V_1) (v - x_1 V_2) \quad \text{---(6)}$$

En la eq. (6) t_m es la temperatura de fusión del polímero en

presencia del solvente, t_m^0 es la temperatura de fusión del polímero sin solvente, V_1 es el volumen molar del solvente y v_2 es el volumen molar de la unidad de repetición del polímero y x_1 es el parámetro de interacción entre polímero y solvente.

El porcentaje en peso de cristalinidad es:

$$X = \Delta H_f / \Delta H_c \cdot 100 \quad \text{---(7)}$$

La conducta de t_m y de H_f como una función de la hidrogenación notada en la tabla IV es típica de los copolímeros de etileno conteniendo una amplia variedad de sustituyentes. La depresión de la temperatura de fusión t_m debida a la presencia de sustituyentes no cristalizables ha sido tratada teóricamente llegando a la expresión:

$$1/t_m - 1/t_m^0 = (-R/H_c) \ln(1-x_2) \quad \text{---(8)}$$

Donde x_2 es la fracción mol de la unidad del comonomero presente, t_m es la temperatura de fusión del copolímero y t_m^0 es la temperatura de fusión del homopolímero puro. Debe notarse que la ec. (8) no puede ser cualitativamente aplicada a los datos experimentales, en virtud que la ec. (8) se refiere a las condiciones de equilibrio las cuales ciertamente no están alcanzadas. Sin embargo ha sido demostrado que es imposible distinguir entre el modelo representado por la ec. (8) y uno en el cual la unidad comonomérica esta incluida con la red cristalina sobre la base de datos de puntos de fusión aislados.

Cuando la unidad comonomérica esta presente dentro del reticulado, la siguiente es la expresión para la entalpia de fusión:

$$\Delta H_f/X = \Delta H - x_2 \Delta H_c - 2\Delta H_c/l \quad \text{---(9)}$$

En la ecuación (9), X es la fracción de cristalinidad, ΔH es la entalpia de fusión de un cristal perfecto, ΔH_c es la entalpia de exceso asociada con la formación de defectos en la red cristalina, ΔH_c es la entalpia de exceso asociada con la formación de superficies basales del cristal laminar y l es el espesor laminar del cristal.

En el caso donde las unidades del comonomero están completamente excluidas de la red cristalina tenemos:

$$\Delta H_f/X = \Delta H - x_2 \Delta H_c - 2\Delta H_c/l \quad \text{---(10)}$$

Las expresiones para el ΔH_c son, para el modelo de la ecuación (9) modelo de inclusión:

$$\Delta H_c = \Delta H - x_2 \Delta H_c \quad \text{---(11)}$$

y para el modelo de exclusión ec. (10):

$$\Delta H_c = \Delta H \quad \text{---(12)}$$

La conducta observada no es la presentada por ninguno de los dos casos extremos, por ello la forma exacta de la ec. (7) es:

$$X = (\Delta H_f / (\Delta H_u - 2\Delta H_c/1)) * 100 \quad \text{---(13)}$$

Los datos de l aún se desconocen, no es posible calcular la magnitud del término $2\Delta H_c/1$ y así el error involucrado al usar la ec. (7) para determinar X es desconocido. La relativamente buena concordancia de los valores de cristalinidad muestran que $2\Delta H_c/1$ es pequeña para esta serie de polímeros.

Los datos mecánicos dinámicos y experimentos en DSC indican que el poli 1-buteno es un hule saturado, enteramente desprovisto de cristalinidad. Es impresionante el hecho de que los copolímeros de dibloque que contienen parte de poli 1-buteno se comportan más como copolímeros de tribloque. Por ejemplo en la Fig. 9, hay una pronunciada meseta cubriendo la región entera entre la temperatura de transición de vidrio entre el 1-buteno y la de ablandamiento de poliestireno cerca de 100°C. Esto es un marcado contraste con otros dibloques de este tipo los cuales empiezan a ablandarse y fluir a temperaturas solo ligeramente anteriores a la de transición de vidrio de la fase hulesa: un dibloque de $B_{1,2}/S$ por ejemplo, pierde toda su capacidad de orientación de esfuerzos a temperaturas cercanas a -50°C cerca de 40°C antes de la T_g del bloque $B_{1,2}$.

4.2 ESPECTRO INFRARROJO

El espectro infrarrojo del polímero producido fue determinado a temperatura de cuarto usando películas espesas (1mm moldeado a 175°C). Para los productos de catalisis homogénea preparados con n-butillitio (catalizador tipo Ziegler) se observa una pequeña banda de absorción a 960cm⁻¹ que corresponde a la insaturación transvinílica residual, esta siempre se encontró. Además también se encontró una insaturación para aquellos HPB hechos con trietil aluminio bajo las mismas condiciones, y usando cobalto como co-catalizador no se detectó insaturación. Todos los productos de catalisis homogénea muestran una absorción cerca de 1070cm⁻¹. Este pico fue reducido, pero no completamente eliminado con lavado intensivo con HCl diluido. Este pico está ausente en polietileno y también en el polietileno el cual ha sido tratado con catalisis homogénea y también lavado. Parece ser producido por fragmentos del catalizador los cuales atacan a la cadena durante la hidrogenación.

El espectro IR del PSD completamente hidrogenado, con catalizador de Wilkinson, indica que todos los picos de insaturación característicos como aquellos a 1640, 910 y 992cm⁻¹ desaparecieron como se muestra en la Fig.(10). Se ha reportado que el espectro infrarrojo del HPB hidrogenado con catalizador de Ni/kieselgur o Pd/CaCO₃ (cerca de 19 radicales etilo por 1,000 átomos de cadena principal) se parecen mucho al polietileno de baja densidad (LDPE) ó copolímeros de etileno con un poco de por ciento en mol de 1-buteno.

En los productos de la catalisis de níquel soportado sobre kieselgur fue encontrada una pequeña cantidad de insaturación trans-vinilica (aprox. 0.3% con referencia a los dobles enlaces originales). Por otro lado el experimento es muy similar a aquel del polietileno ramificado comercial o un copolimero de etileno con una α -olefina. El catalizador de paladio sobre carbonato de calcio produjo productos completamente saturados, otra vez con virtualmente el mismo espectro tanto del polietileno ramificado como de un copolimero de etileno con una pequeña cantidad de una α -olefina y sin picos de absorción por sustancias ajenas.

Los productos de la reacción con diimida fueron completamente saturados. Sin embargo todas las muestras enseñan picos de absorción a 1100-1150 y 1620 cm^{-1} . Estos picos permanecen después de un lavado extensivo con agua caliente, ellos están ausentes en polietileno y en polietilenos que han sido tratados con TSH de la misma manera que el PBD. Tales picos los han notado e identificado otros investigadores como producto de descomposición de TSH.

La intensidad del pico de absorción de metilo a 1378 cm^{-1} fue usado para estimar el contenido de radicales (ASTM proced. D2239-68) para una muestra de polibutadieno hidrogenado ($M = 10^5$ catalisis heterogénea). El resultado obtenido de 19:2 grupos metilos/1,000 átomos de cadena principal, es consistente con lo esperado conforme al contenido de vinilo del PBD patrón y su presumible conversión a radicales etilo durante la hidrogenación.

4.3 RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

El espectro ^1H NMR del PBD completamente hidrogenado, con catalizador de Wilkinson, se muestra en la Fig.(11). La ausencia de picos en el rango de 5.00 a 5.35 ppm los cuales son debidos a protones olefinicos confirman la cuantitatividad de la hidrogenación.

4.4 VISCOSIDAD INTRÍNSECA.

La fig (12), muestra un diagrama de % de hidrogenación vs. viscosidad intrínseca, una línea recta descendiente en la viscosidad intrínseca con el % de hidrogenación es observada. La caída en la viscosidad intrínseca con el % de hidrogenación, implica un decremento en el volumen hidrodinámico de las cadenas solubilizadas.

El polibutadieno hidrogenado HPB, tiene solubilidades características similares a las del polietileno. Aunque son insolubles a temperatura de cuarto, son solubles en una gran

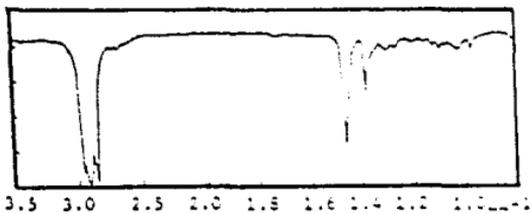


FIG. 10 ESPECTRO DE INFRARROJO DE HFB



FIG. 11 ESPECTRO NMR DE HFB

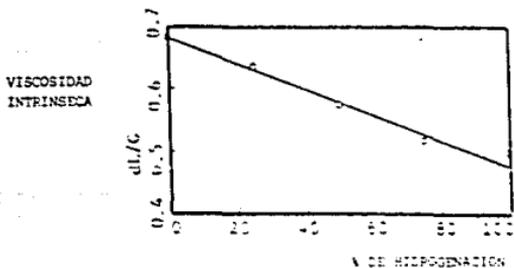


FIG. 12 VISCOSIDAD INTRINSECA VS. % DE HIDROGENACION DE HFB

variedad de solventes a alta temperatura. La viscosidad intrínseca en triclorobenceno (TCB) a 135°C fue determinada a partir de tiempos de flujo de soluciones diluidas. Los valores están dados en la tabla I, junto con las viscosidades intrínsecas de los PBD patron en THF a 25°C. Si no hay cambios moleculares en gran escala durante la hidrogenación (ruptura de cadena, entrecruzamiento, etc.) y si las propiedades en solución diluida de HPB son suficientemente similares a las del polietileno lineal, la viscosidad intrínseca del polibutadieno patron $[\eta]_{25}$, y del polibutadieno hidrogenado $[\eta]_{135}$, están relacionados por:

$$[\eta]_{135} = 1.33 [\eta]_{25}^{0.69} \quad \text{---(14)}$$

Las figs. 13-15 muestran las viscosidades intrínsecas para los HPB preparados por los tres métodos de hidrogenación. La línea trazada en cada figura es la relación esperada, ec. (14). Los resultados para la catálisis homogénea se muestran en la Fig. 13. Cabe mencionar que la ec. (14) generalmente es buena para pesos moleculares cercanos a 10,000. Los productos hidrogenados por catalizador tipo Ziegler de base litio a 1.4 kg/cm² se desvían de este comportamiento si tienen pesos moleculares altos, sugiriendo que ocurren varias rupturas con estos catalizadores. Las muestras hidrogenadas con catalizador de base aluminio, a 1.4 kg/cm² muestran desviaciones similares si tienen pesos moleculares altos. La saturación del catalizador y la solución polimérica con hidrógeno antes de combinarlos reduce las rupturas aunque no las elimina (se obtiene un producto de viscosidad intrínseca ligeramente más alto). Se condujeron unas pocas hidrogenaciones con catalizador de aluminio a elevadas presiones (20-35 kg/cm²). En este caso las mejoras son substanciales. Las desviaciones de la ec. (14) son menores hasta para moléculas patrones tan grandes como de M=200,000.

Los resultados para la catálisis heterogénea se muestran en la Fig. 14 y para los productos de reacción con diimida en la Fig. 15, en ambos casos el alineamiento con la ecuación (14) es bueno. Los cambios en gran escala se hacen evidentes hasta pesos moleculares de 300,000 a 500,000.

El PBD hidrogenado fue completamente soluble en tolueno. Las mediciones de viscosidad intrínseca fueron llevadas a cabo en tolueno a 30°C. Los resultados se muestran en la tabla 4(1-5).

4.5 CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL.

Los cromatogramas obtenidos en triclorobenceno a 135°C confirman que tienen lugar cambios estructurales a gran escala durante la hidrogenación a baja presión con catálisis homogénea. Se piensa que ocurre algo más que la simple escisión.

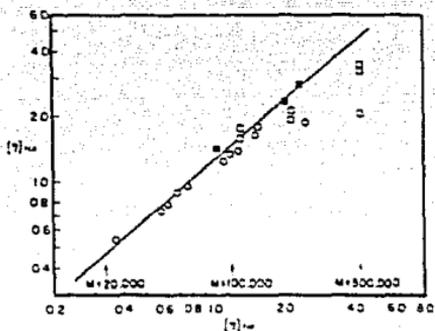


FIG. 13 COMPARACION ENTRE VISCOSIDADES INTRINSECAS DE PEO Y HPE, HIDROGENADO POR CATALISIS HOMOGENEA. LOS SIMBOLOS INDICAN LOS PRODUCTOS DE

- (a) n-butill litio a 20 psig
 - (b) trietil aluminio a 20 psig
 - (c) trietil aluminio a 400 psig
- la línea de la ecuación (14)

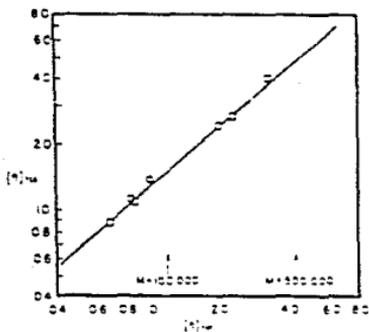


FIG. 14 COMPARACION ENTRE LAS VISCOSIDADES INTRINSECAS DE PEO Y HPE, HIDROGENADO POR CATALISIS HETEROGENEA. LOS SIMBOLOS INDICAN LOS PRODUCTOS DE

- (a) Ni/Kreselcubr
- (b) Pd/CaCO₃

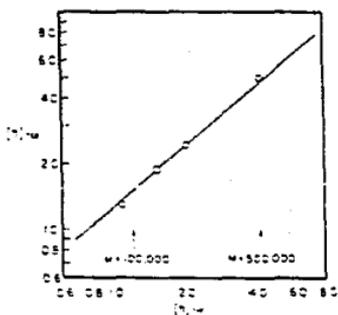


FIG. 15 COMPARACION ENTRE VISCOSIDADES INTRINSECAS DE PEO Y HPE, HIDROGENADO POR DIIMIDA.

La distribución de dimensiones moleculares permanece unimodal pero se amplía en los rangos alto y bajo. El resultado parece ser explicado por una combinación de escisión aleatoria y una pequeña cantidad de entrecruzamiento (o quizá terminación de encadenamiento), ocurriendo aproximadamente en la misma cantidad en las muestras hidrogenadas con el mismo catalizador. Para polímeros de bajo peso molecular el número de tales reacciones por molécula es pequeño y su efecto es correspondientemente pequeño; a pesos moleculares altos el efecto será importante y entonces dominante.

El cromatograma para la catálisis heterogénea y la reacción con diimida son relativamente similares. Sin embargo es difícil estimar la relación de pesos moleculares M_w/M_n con confianza por la dispersión axial en las columnas GPC. A altas temperaturas la dispersión axial parece variar según el instrumento y columna usados. Los resultados obtenidos para los productos de catálisis heterogénea en un GPC con relativamente baja dispersión axial se muestran en la tabla V.

TABLA V. RESULTADOS DE GPC EN HPB HIDROGENADO CON CATALIZADOR HETEROGENEO.

CATALIZADOR	\bar{M}_w/\bar{M}_n	M_w (GPC)
Ni/kieselgur	1.36	79,600
Pd/CaCO ₃	2.67	239,000

En las curvas de DSC es observado un pico correspondiente a la formación de cristales. El valor de la temperatura de fusión leído en la posición del pico del termograma es 105°C, un valor mucho más bajo que el de 135°C del polietileno de alto impacto y 112°C para el polietileno de baja densidad. La presencia de dobles enlaces y radicales etilo en el HPE no solo previene la construcción de cristales más grandes, además también obliga la organización de cristales defectuosos. Fig.(16).

4.6 VISCOSIDAD DE VERTIDO.

La viscosidad a rapidez de corte cero μ_0 , fue determinado a 195°C con un espectrometro reométrico mecánico. Las muestras fueron estabilizadas con 0.1g de antioxidante (Irganox 1010) las mediciones fueron hechas bajo atmósfera de nitrógeno. La relación entre μ_0 y el peso molecular M para polietileno lineal a 195°C es:

$$\mu_0 = 3.16 * 10^{-14} * M^{3.60} \quad M > 10,000 \quad \text{--- (15)}$$

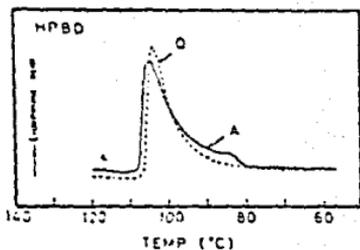


FIG. 16 CURVAS DE DSC (CALORIMETRO DIFERENCIAL) DE PELICULAS DE HPB

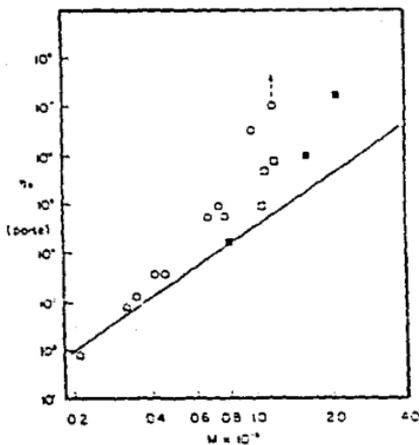


FIG. 17 VISCOSIDAD DE FUNDIDO DE HPB PREPARADOS POR CATALISIS HETEROGENEA. LA SIMBOLOGIA ES LA MISMA QUE EN LA FIG. (13).

La estabilidad termica de productos de los productos de catalisis heterogenea y diimida fueron excelentes; los productos de la catalisis homogenea se decoloraron y en algunos casos las propiedades de los fundidos cambiaron durante la medición de viscosidad. Los datos aqui reportados son solo para muestras en las cuales la viscosidad intrinseca despues de la medición de μ , cambia menos del 1% del valor inicial.

La Fig.17 muestra μ , vs. M para muestras de polibutadieno hidrogenado por catalisis homogenea, la linea trazada representa a la ec. (15), para fracciones de polietileno lineal. A pesos moleculares bajos, las viscosidades no están lejos de los valores para polietilenos; pero cuando M se incrementa la viscosidad tiende a aumentar por grandes factores. Los productos hidrogenados a alta presión para los cuales $[\eta]_{\text{int}}$ cae dentro del rango esperado (Fig. 13) muestra incrementos de viscosidad para $M > 200,000$. Al menos dos explicaciones para los incrementos de viscosidad son posibles. La presencia de fragmentos de catalizador ligados, sugeridos por la infracción en infrarrojo pueden incrementar la viscosidad debido a la asociación en el estado fundido. La formación de grandes ramificaciones sugerida por los resultados del GPC pueden también causar un incremento de viscosidad.

La viscosidad de los productos de hidrogenación por diimida se muestran en la Fig.18. Estos resultados indican otra vez incrementos en la viscosidad relativa al polietileno, especialmente a altos pesos moleculares quizá causados por el ataque de fragmentos de descomposición de TSH. Las viscosidades de los productos de la catalisis heterogénea se muestran en la Fig. 19. Los datos de 5 muestras de hidrogenado por el catalizador de níquel sobre kieselgur realizados por la Phillips Pe. Co. están incorporados. De acuerdo con la conducta del polietileno, es excelente para todos los pesos moleculares, de acuerdo con la evidencia mostrada de la viscosidad intrinseca, GPC e infrarrojo, ningún catalizador: níquel sobre kieselgur, ni paladio sobre carbonato de calcio, alteran la estructura molecular en gran escala y que los residuos catalíticos incorporados a la cadena no interfieren. La viscosidad del polibutadieno hidrogenado de Phillips Special Products Div. fueron también medidos e incorporados en la Fig. 19. Estas muestras de HPB hidrogenado con catalizador de níquel sobre kieselgur muestran algún incremento sobre μ , especialmente a altos pesos moleculares. Los PBD patrón tienen distribuciones relativamente amplias y algunos cambios en la estructura molecular evidentemente ocurran durante la hidrogenación.

La viscosidad de vertido a 195°C del HFB es virtualmente indistinguible de las fracciones de polietileno con la misma viscosidad intrinseca en clorobenceno a 135°C.

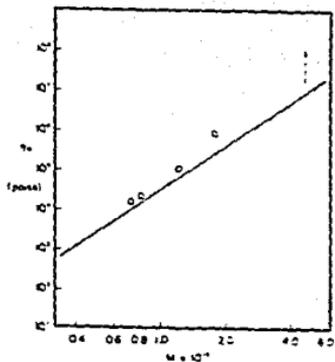


FIG. 18 VISCOSIDAD DE FUNDIDO DE HPE PREPARADO POR REACCION CON DIISIDA.

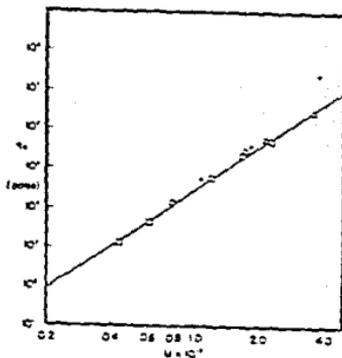


FIG. 19 VISCOSIDAD DE FUNDIDO DE HPE PREPARADO POR CATALISIS HETEROGENEA

- (O) Ni/Kieselguhr
- (□) Ni/Kieselguhr Phillips Pe Co.
- (△) Ni/Kieselguhr Phill Spe. Prod. Div.
- (▲) $PdCO_3$

4.7 EFECTO DE LA VULCANIZACION EN LOS HULES BUTADIENO.

Una de las características sobresalientes de los polímeros hidrogenados es su susceptibilidad a la vulcanización. Una insaturación del 2 a 3% es suficiente para la vulcanización. Estos entrecruzamientos le confieren al material una gran dureza y bajos niveles de compresión. Los vulcanizados de los hules parcialmente hidrogenados muestran propiedades de esfuerzo tensil superiores a las del sustrato pero no tanto como los vulcanizados libre de olefinas. Los HPB no vulcanizados con 1% de insaturación pierden sus propiedades elastoméricas después de hacer circular aire a 177°C. La vulcanización puede estabilizar la estructura amorfa del polímero pero no destruye su cristalinidad. Esta es la causa por la cual el cis-1,4 PBD hidrogenado no tiene alta elasticidad.

La presencia simultánea de diferentes estructuras en macromoléculas, a menudo tiene un efecto desfavorable sobre ciertas propiedades del polímero. El decremento en el esfuerzo tensil de copolímeros de bloque comerciales desde 246Kg/cm² para el hule natural hasta 109Kg/cm² para el isopreno de emulsión es atribuido a desordenes en la cadena. Kraus encontró que las propiedades de vulcanizados hechos con 1,4 PBD dependen significativamente de la regularidad en la estructura de la cadena, esto es, entre la relación entre las estructuras cis y trans. Se encontró que las propiedades físicas de los 1,4 PBD vulcanizados se alteran notablemente conforme la estructura polimérica se aproxima a las formas puras de configuración cis y trans. Cuando el rango de unidades cis y trans está entre 25-80% las propiedades se alteran poco. El máximo grado de desorden causará el mínimo esfuerzo tensil y elongación relativa. Se ve entonces que la regularidad de la cadena tiene un efecto favorable en estas propiedades aun cuando no se alcance la cristalización.

Los hules de hidrocarburos saturados nitrilados, vulcanizados exhiben buena resistencia al hinchamiento con aceite comparable al NBR pero tiene mucho mayor resistencia a la oxidación y al ozono. Los vulcanizados TEAM completamente hidrogenados tienen excelentes características de esfuerzo tensil a 120°C.

El esfuerzo tensil y la elongación relativa de los vulcanizados tienen valores mínimos cuando los grados de insaturación han disminuido a cerca de la mitad. La elasticidad y permeabilidad de gas de los vulcanizados decrece y la dureza se incrementa cuando disminuye la insaturación, la resistencia térmica también se incrementa.

La flexibilidad del HPB vulcanizado disminuye cuando se incrementa el grado de hidrogenación. Esto es porque: primero, un decremento en el contenido de doble enlace en la cadena polimérica disminuye el contenido de dobles enlaces adyacentes, estos dobles enlaces son los que facilitan la rotación interna. Segundo: la conversión de los vinilos laterales en grupos etilo estorban la rotación por tener un gran volumen. La temperatura de transición de vidrio también está asociada con la flexibilidad de las macromoléculas, específicamente, el aumento de la temperatura de transición de vidrio es debido al incremento de rigidez de la

cadena polimérica. Sin embargo la temperatura de transición de vidrio y el punto de fragilización de vulcanizados aumenta cuando decrece la insaturación del polibutadieno hidrogenado.

La densidad decrece cuando decrece la insaturación, aunque sin cambio en la distancia entre las cadenas, la densidad se incrementa un poco con el incremento de la cantidad de hidrogeno adicionado. Apparently las cadenas están empujadas aparte y la densidad entonces aumenta porque los grupos etilo tienen un volumen mayor que los vinilo. Entonces el decremento en la temperatura de transición de vidrio y el incremento del coeficiente de resistencia al congelamiento con respecto al grado de congelación son probablemente debidos principalmente al efecto de "plastificación interna".

V USOS.

5.1 USOS GENERALES. ^(14, 15, 16, 18)

Las aplicaciones estructurales e ingenieriles de los materiales poliméricos hidrogenados continúan creciendo en diversas áreas como fabricación de llantas, calzado, cubiertas protectoras, pinturas, aislantes eléctricos, adhesivos, tapicería automotriz, estructuras de automóviles y tuberías de todos tipos. El elastómero hidrogenado, dependiendo del grado de hidrogenación o saturación, es útil como elastómero termoplástico, es estable a temperaturas altas y resistente a la degradación oxidativa. En todos los casos la estabilidad del polímero es de importancia fundamental. La hidrogenación de polímeros olefinicos y principalmente de polímeros diénicos tal como copolímeros de butadieno estireno, entre otros, producen sustancias de alta saturación y en consecuencia estas sustancias adquieren gran estabilidad, lo que las hace útiles para varias aplicaciones. Los aditivos reológicos, por ejemplo los incrementadores de índice de viscosidad, son una clase de sustancias producidas por la saturación de polímeros diénicos.

El desarrollo de nuevos polímeros de base de dieno elastómero con características especiales es de gran importancia en un número de aplicaciones. Este es principalmente el resultado de el hecho de que las condiciones a las cuales están siendo sujetos en la industria de aceites, potencia nuclear y automotiva se han vuelto más severas en los últimos años.

El principal campo de aplicación de los polímeros hidrogenados es en la industria de los aceites lubricantes en virtud de sus propiedades modificadoras características.

5.2 ACEITES.

El campo de la formulación de aceites lubricantes se ha vuelto más complejo por las cada vez mayores exigentes demandas hechas por la industria automotriz creciente. Uno de los principales requerimientos es producir un lubricante del petróleo económico, el cual puede ser usado en un amplio rango de condiciones de operación, especialmente, a través de graves variaciones de temperatura, al mismo tiempo, el lubricante debe poseer la habilidad de mostrar estabilidad oxidativa, detergencia, dispersancia e inhibición de la corrosión durante su uso, así como durante su almacenamiento. Además, la industria automotriz requiere lubricantes que mantengan sus grados SAE de viscosidad por un sustancial periodo de tiempo.

La viscosidad de los aceites lubricantes varía con la temperatura. Muchos aceites se deben emplear sobre un amplio rango de temperaturas, desde -30 C hasta 65°C y es importante que el aceite no sea demasiado viscoso a baja temperatura ni demasiado ligero a alta temperatura. La variación de la relación entre viscosidad y temperatura está indicada por el valor de índice de viscosidad. Para determinar el valor de índice de viscosidad se emplean valores de viscosidad a 100 y 210°C. De acuerdo con la clasificación SAE para máquinas de combustión interna de los aceites lubricantes estos están clasificadas en dos grupos en base a su viscosidad a -18 y 99°C respectivamente, estos grupos son los grados de invierno y los grados normales. Los aceites que cumplen con ambas especificaciones se llaman aceites multigrado. Existen aceites lubricantes multigrado tales como el SAE 10W/30 y el SAE 20W/40, pero se han formulado muy pocos aceites que tengan bajo consumo de aceite (pocos volátiles) y alta resistencia al corte.

5.3 MODIFICADORES.

En general los aceites lubricantes obtenidos con procesos convencionales a partir de aceites minerales, no cumplen las especificaciones de los multigrados y no cumplen las altas demandas hechas para las máquinas modernas. Por esta razón se han propuesto varios componentes que cuando se adicionan al aceite lubricante le confieren propiedades.

Para conseguir el impartimiento o mejoramiento de la propiedad deseada se agregan aditivos a los aceites minerales, los aditivos para lubricantes generalmente se definen simplemente como: materiales que incrementan o imparten propiedades tales deseables a un aceite de base mineral. Los aditivos son materiales hidrocarburos de alto peso molecular, por ejemplo, isobutileno polimerizado, hule hidrogenado, hule no vulcanizado.

Los aditivos están clasificados de acuerdo a la función que pretenden incrementar, algunos aditivos son: dispersadores, inhibidores de oxidación, de corrosión y de herrumbre; incrementadores de índice de viscosidad (VI), depresantes de punto de vertido, agentes antidesgastantes, agentes antiespumantes y otros.

Las cantidades de aditivos empleadas para varios usos, no deben ser tan grandes que afecten negativamente la función principal del lubricante: lubricación. Es necesario que un aditivo simple proporcione varias propiedades para satisfacer al menos varios de los requerimientos básicos. El mejoramiento del VI es sumamente importante, especialmente en aceites multigrado, para producir composiciones lubricantes con curvas de viscosidad

temperatura más favorecida que las de los aceites lubricantes inmodificados. Es especialmente vital que las composiciones lubricantes exhiban las máximas especificaciones de viscosidad a temperaturas bajas y las mínimas especificaciones de viscosidad a temperaturas altas.

Se ha empleado una gran variedad de aditivos polímeros principalmente como agentes espesadores, incrementadores de índice de viscosidad (VI) y depresantes de punto de vertido. Una limitación común de todos estos aditivos es su sensibilidad al corte; esto se debe a que estos polímeros son materiales de alto peso molecular y consecuentemente están sujetos a la degradación por corte. Por el otro lado, los materiales poliméricos de bajo peso molecular son relativamente inefectivos como espesadores y como incrementadores de VI, aunque tienen una aceptable estabilidad al corte.

En muchos casos, muchas de las formulaciones pierden sus propiedades iniciales y gradualmente regresan a las relaciones viscosidad-temperatura de los aceites inmodificados. Entonces un incrementador VI debe ser estable al corte así como resistente a altas temperaturas, oxígeno y ácidos. Además debe tener una benéfica influencia en el punto de vertido del lubricante en el cual está incorporado, tampoco debe tener influencias negativas en los depresantes de punto de vertido.

5.3.1 MODIFICADORES.

Como se ha dicho anteriormente, los incrementadores del IV son polímeros hidrogenados con cierto grado de insaturación, la hidrogenación del copolímero puede ser completa o parcial, pero se prefiere que tenga al menos el 50% de las insaturaciones olefinicas para que pueda usarse en el lubricante; estos polímeros pueden ser lineales o de bloque.

Un polímero modificador lineal se obtiene por hidrogenación de 1,3 butadieno, 2,3 dialquíl sustituido, que no tenga más del 10% de ligandos 1,2, el grado de hidrogenación deberá ser al menos el 90% pero no completamente hidrogenado.

Los copolímeros de bloque de butadieno-estireno hidrogenado pueden emplearse como depresantes de punto de vertido y estabilizadores de degradación térmica en aceites minerales, a pesar de ello no muestran respuesta adicional como depresantes de punto de vertido si el contenido de 1,3 es bajo. Mientras que los copolímeros de estireno-olefinas preparados por polimerización con catalizador de Ziegler no hidrogenados, han mostrado ser sorprendentemente inefectivos como agentes espesadores y como incrementadores de VI.

Los aditivos que contienen una combinación de un copolímero de dibloque, de un bloque de alquencil areno, por ejemplo estireno y un segundo bloque de poliisopreno completamente hidrogenado, le confieren al aceite de base mineral un índice de viscosidad de cerca de 85. La composición tiene una excelente estabilidad al corte y puede superar cualquier número de especificaciones de aceites de ASTM y SAE.

Con las siguientes especificaciones, se produce una composición lubricante que tiene un índice de viscosidad sustancialmente incrementado, además de poseer carácter permanente en condiciones prolongadas de operación en máquinas. La composición lubricante contiene entre 0.75 a 5% de un copolímero de bloque de la fórmula general:

A-B

donde A es un bloque de poliestireno con un peso molecular entre 9,000 y 35,000, y B es un bloque de polímero α -olefínico 50% hidrogenado con un peso molecular entre 15,000 y 200,000.

Los copolímeros dibloque típicos son poliestireno-poliisopreno, poliestireno-polibutadieno. El copolímero de bloque aleatorio de butadieno/estireno, debe tener un contenido de butadieno de 30 a 44% en peso.

Es esencial que el copolímero después de la hidrogenación sea soluble en el lubricante al que va a ser incorporado, la solubilidad depende de la estructura del compuesto vinil aromático incorporado en el copolímero, la cantidad en que puede ser tolerada puede variar desde 70% en mol si el vinil aromático es estireno hasta 99% mol. Por este propósito es necesario seleccionar cuidadosamente el peso molecular y tipo del bloque del aditivo. Este puede variar dependiendo del grado de aromáticos y alifáticos de tales aceites.

5.4 FORMULACIONES

Para la preparación de la composición lubricante se emplea aceite mineral, este puede ser naftenico, parafínico ó aromático. Para tener interés comercial en la industria de los aceites lubricantes, el formulado debe tener un índice de viscosidad de al menos 140.

La composición lubricante puede además contener otros aditivos como antioxidantes, depresantes de punto de vertido, detergentes, etc. Las cantidades en que se agrega el aditivo son variables, desde 0.5 a 5% en volumen para motores y fluidos hidráulico industriales; 3.75% en volumen para fluidos de transmisión automotivos; 2% en volumen para fluidos hidráulico industriales 1.3% en volumen para fluidos hidráulico de tracción; 8 a 9% en volumen para aceites de aviación.

En la tabla VI se compara el efecto del copolímero de bloque butadieno/estireno gradual hidrogenado con el del copolímero metacrilato/N-vinilpirrolidona (Acriloid 909) en la formulación de

un aceite lubricante. También se muestra la influencia en VI del butadieno completamente hidrogenado comparado con el copolimero butadieno estireno (tabla VII).

TABLA VI. COMPOSICION Y PROPIEDADES DE UN ACEITE LUBRICANTE.⁽¹⁴⁾

COMPUESTO	% EN PESO	
	Formulación comercial	Formulación experimental.
Ac. mineral SAE 10 medio contenido	73.5	77.8
Ac. mineral SAE 50 medio contenido	10.5	9.0
Phil Ad- 100	8.0	8.0
Lubrisol 925	1.6	1.6
Lubrizol 1360	0.9	0.9
Acriloid 909	5.0	-
*POLIMERO EXPERIMENTAL	-	2.8
VISCOSIDAD St		
100°C		
Antes de esfuerzo	65.7	65.1
Despues de esfuerzo	59.0	54.7
40°F	313.9	308.3
Indice de viscosidad (VI)	144.5	144.7

TABLA VII. INFLUENCIA EN EL VI DEL HPB CON RESPECTO AL COPOLIMERO SBH.

	VI
Aceite mineral SAE 10	107
más 4% de HPB	128
más 6% de HPB	134
más 4% del copolimero HSB	141

B) RESUMEN DE LAS CONDICIONES DE HIDROGENACION DE NULES SINTETICOS.

A.- HIDROGENACION HOMOGENEA CON CATALIZADOR TIPO ZIEGLER.

Referencia Rachapudy, H., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 17, 12
11, (1979)

Tipo de hule: Polibutadieno (8% doble enlaces vinilicos)

Características del producto:

Solubilidad similar al polietileno de baja densidad; insoluble a temperatura ambiente; soluble en gran variedad de solventes a temperatura elevada.

Condiciones de operación:

Temperatura = 70°C
Presión = 1.4 kg/cm²
Catalizador = Sales alquiladas de metales de transición.
Solvente = Ciclohexano
Tiempo de reacción = 4 hr.
Aditivos = --

Referencia: Mohajer, Y.; Polymer, 23, 1523, (1982).

Tipo de hule: a) Copolímero en bloque de butadieno
b) Copolímero en bloque de isopreno
c) Polibutadieno

Características del producto:

a) Peso molecular = 200,000; plástico semicristalino cuyas propiedades reológicas y mecánicas, así como la cinética de cristalización son similares al polietileno de baja densidad; pero sus propiedades elásticas son diferentes.

b) Peso molecular = 200,000; copolímero amorfo de etileno-propileno; Tg = -60°C; flexible a temperatura ambiente.

c) La cristalinidad del producto depende del contenido de 1,2 y del grado de hidrogenación; con un contenido de 8% mol vinílico, se desarrolla una considerable cristalinidad, después de un 50% de hidrogenación; a niveles apropiados de hidrogenación y contenido de 1,2, se comportan como termoplásticos.

Condiciones de operación:

Referencia: Rachapudy, H. et. al., J. Polym. Sci., Polym Phys. Edn., 1979, vol 17, 1211.

Referencia: Yakubchik, A.I., RUBBER CHEM. TECH. 1962, 35, p1052.

Tipo de hule: (a).-Sodium-Polibutadieno (SKB)
(b).-Cis-1,4-Polibutadieno.

Características del producto:

(a) resulto ser soluble a temperatura ambiente; su Tg disminuyó 11°C, con un incremento en el grado de hidrogenación hasta aproximadamente de un 20% de insaturación; la plasticidad fue maxima cuando para una insaturación del 43%; la densidad se abatio con la disminución de la insaturación; se incremento el coeficiente de congelamiento.

(b) resultó ser soluble solamente a altas temperaturas; mostro cristalinidad alta con un 70% de insaturación; aumento la densidad; perdió elasticidad.

Nota. Despues de Vulcanizar se pudo observar: (a y b) incrementaron su dureza, pero disminuyó su elasticidad; (b) disminuyó su permeabilidad a los gases.

Condiciones de operación: No se especificaron.

Referencia: Cohem, R. E. , Polym. Prepr, (1980), 21-2, p216

Tipo de hule: 1,2-Polibutadieno/poliestireno diblocks

Características del producto:

Escencialmente no hay cambios en el peso molecular; la cantidad de insaturación fue de aprox 10% (proton NRM); cambio la Tg aprox 13°C (de -1°C a 12°C); calentamientos posteriores de los productos afectaron muy poco sus propiedades mecanicas.

Condiciones de operación:

Temperatura = 100°C
Presión = --
Catalizador = Octanato de Niquel, reducido con triisobutil aluminio.
Hidrogenación suave, relación Al/Ni = 3.0
Solvente = Tolueno
Tiempo de Reaccion = --
Aditivos = --

Referencia: Tanaka A., Polym. J., 12, 483, (1980).

Tipo de hule: Polibutadieno

Características del producto:

Películas de HPB manifiestan mejor recuperación elástica; son transparentes; pueden formarse a menores temperaturas que los de polietileno de peso molecular comparable; su punto de fusión(105°C) es menor al de polietileno de alta densidad (135°C) y baja densidad(112°C).

Condiciones de operación:

Temperatura = 50°C
Presión = 3.5 Atm.
Catalizador = Sal alquilada de litio

Referencia: Patente U. S. 3,554,911 <(2)>

Tipo de hule: Copolimero aleatorio butadieno/estireno.

Característica del producto:

Copolimero hidrogenado para usarse como aditivo incrementador del índice de viscosidad y estabilidad al corte de los aceites lubricantes.

Se hidrogenó más del 95% de los grupos olefinicos.

Condiciones de operación:

Peso molecular: 50,000
Contenido de butadieno: 40%, con menos del 35% de insaturaciones vinilicas.
Catalizador: 0.13g de octanoato de níquel y 1.05g de trietil aluminio en ciclohexano.
Temperatura: 175°C,
Presión: 28 kg/cm²
Tiempo de reacción: 1.5hrs.

Referencia: Patente US 3,752,767 <(2a)>

Tipo de hule: Copolimero aleatorio p-tert-butil estireno/butadieno'

Característica del producto:

Polimero soluble en aceites de base mineral.
Hidrogena más del 95% de las insaturaciones olefinicas menos del 5% de las insaturaciones aromáticas del copolimero.

Condiciones de operación:

POLIMERIZACION:
Reactor de 2 lts.
Solvente: 1,120ml de ciclohexano/hexano en relación 3:1 en volumen.

Condiciones de operación (continuas):

98.2 ml de p-tert-butil estireno.
61.6 ml de butadieno líquido.
12.5 ml de solución de 60g de tetrahidrofurano en ciclohexano.
Temperatura: 50°C, bajo atmósfera de nitrógeno.
Tiempo de reacción: 5hrs.

La polimerización se suspendió con adición de 2.8ml de una solución de 60g de isopropanol en 1 lt de ciclohexano.

HIDROGENACION.

Temperatura : 70°C
Presión: 40kg/cm²
Catalizador: 10ml de una solución de 0.05M de 2-etil hexanoato de níquel enciclohexano.

El catalizador se desactivo con HCl diluido y liberando la presión de hidrógeno.

Referencia: Patente U. S. 4,033,886

Tipo de hule:

Copolímeros de forma general A-B, donde A es un polímero de monoalquénil areno y B es un polímero de dieno conjugado. Como el butadieno/estireno.

Característica del producto:

La hidrogenación es selectiva, no se hidrogenan insaturaciones aromáticas.

Condiciones de operación:

Peso molecular:
Bloque estireno: 35,000
Bloque butadieno: 50,000
Catalizador: puede ser un carboxilato ó alcohóxido de níquel ó de cobalto. reducido con trietil aluminio.
Presión 7 kg/cm².
Temperatura: 70°C.
Tiempo de reacción: 1hr.

Referencia: Patente U. S. 4,402,843

Tipo de hule:

Copolímeros butadieno/estireno, isopreno/estireno.

Característica del producto:

No se especificaron.

Condiciones de operación:

Catalizador: Octanoato de níquel reducido con trietil aluminio.²
 Presión: 70 kg/cm²
 Temperatura: 120°C
 Tiempo de reacción: 4hrs.

Referencia: U.S. PAT 4,076,914

Tipo de hule. Polimeros de dienos conjugados, polimerizados en disolventes organicos.

Características del producto y condiciones de operación:

Copolimero de Bloque lineal 15/70/15 de estireno/ 1,3 butadieno/ estireno. No se uso agente de pretratamiento.

Una solución de este polimero en 560 php (partes por ciento de polimero) de ciclohexano fue añadida a un reactor agitado, calentado a 70°C, y se añadieron 0.5 php de catalizador de níquel. Este catalizador fue previamente formado por la reducción de octanoato de níquel por trietilaluminio en una relación 2:1 de aluminio:níquel. El hidrogeno fue suministrado a 3.5 kg/cm² y la mezcla de hidrogenación fue agitada y mantenida a 70°C por tres horas. El consumo de hidrogeno fue monitoreado por la caída de presión en el tanque de suministro. Después de la hidrogenación el polimero hidrogenado fue recuperado por coagulación en alcohol isopropilico y las trazas de solvente fueron removidas a presión reducida.

Pretratamiento:

El procedimiento anterior fue modificado en que antes de la introducción del catalizador para la hidrogenación, la solución polimérica fue agitada vigorosamente con n-butil litio, 3.2 g-mmol/100 g de polimero, (o trietil aluminio 8.5 g-mmol/100 g de polimero), a 70°C durante 5 min no se intento separación de ningún tipo.

Los datos obtenidos muestran que el pretratamiento a la hidrogenación es altamente efectivo para mejorar la hidrogenación. También como se puede notar el n-butil litio fue más efectivo que el trietil aluminio como agente de pretratamiento.

PRETRATANTE	CAIDA DE PRESION EN 3 Hrs (kg/cm ²)	INSAT (trans)	% PESO VINILO
Ninguno	1.4	13.6	3.6
n-butil litio	3.7	0.5	-
triethyl aluminio	1.6	5.4	-

HIDROGENACION HOMOGENEA CON CATALIZADOR DE WILKINSON.

Referencia: Schulz, Donald., in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology., Vol. 7, pp 807-817.

Tipo de hule: Polimeros en general.

Características del producto:

Incremento en la cristalinidad; sin embargo, la Tg crece o decrece dependiendo del material precursor; aumenta la estabilidad a la oxidación termica.

Condiciones de operación:

De acuerdo al precursor.

Referencia: Doi, Y.: Macromol.: 19, 2409, (1986).

Tipo de hule: PBD

Polibutadienos tipos: 1,4-, 1,2-atactico, y 1,2-sindiotactico

Características del producto:

Polibutadienos completamente hidrogenados; equivalentes estructuralmente a copolimeros de etileno con 1-99% de 1-buteno. Las formas atáctica y sindiotáctica de poli(1-buteno) pueden obtenerse por la hidrogenación de atáctico y sindiotactico 1,2-polibutadienos con cerca del 100% de adición 1,2.

Condiciones de operación:

Temperatura = 50°C
Presión = 50 bar
Catalizador = RhCl(PPh₃)₃
Solvente = Tolueno
Tiempo de reacción = 24 hr
Aditivos = PPh₃

Referencia: Mohammadi, N.A.: Macromol.: 20: 2362: (1987).

Tipo de hule: NBR

Características de producto:

El copolimero se hidrogeno completamente excepto el grupo nitrilo; el catalizador aun retuvo su actividad para la hidrogenación de copolimero adicional; también se observo que la velocidad de consumo de hidrogeno (¿hidrogenación?) aumentó considerablemente cuando se hizo la adición conjunta de solución polimérica y catalizador, notandose un cambio en la coloracion de café a amarillo.

Condiciones de operación:

Temperatura = 20-50°C
Presión = 101.3 KPa
Catalizador = Wilkinson RhCl(PPh₃)₃
Solvente = 2-butanona
Tiempo de reacción: --

Nota: La selectividad del catalizador para doble enlaces terminales vs internos es marcadamente influenciada por la naturaleza del medio solvente; cuando se utilizó clorobenceno como solvente fue necesario incrementar la temperatura de reacción a 80°C para llevar a cabo la hidrogenación en un tiempo comparable al requerido para la reacción en 2-butanona a sólo 40°C.

Referencia: Weinstein, H.A., RUBBER CHEM. TECH. (1984), 57-1, p203.

Tipo de hule: NBR: (a) = 85/15 y (b) = 82/18

Características del producto:

Disminuyó la Tg de (a) (de -63 a -44 °C) y de (b) (de -59 a --38 °C); para (b) aumentó considerablemente la resistencia a la oxidación a 100°C (de 0.59 a 572.0 horas para absorber 1% de oxígeno; aumento la resistencia al esfuerzo y disminuyó el % de elongación.

Condiciones de operación:

Temperatura = 70-75°C
Presión = inicial: 240-275 kPa; final: 22-39 kPa.
Catalizador = Wilkinson Rh(PPh₃)₃Cl
Solvente = Clorobenceno
Tiempo de Reacción = 10-12 horas
Aditivos = PPh₃ (en una relación 6.7:1.0 de cat)

Nota: utilizando otro método, llamado de "alta presión", a temperaturas de 100 a 120 °C y a una presión de 6.9 MPa. y una relación 6.7:1.0 de aditivo/catalizador, dió como resultado un menor consumo de catalizador en el mismo tiempo de reacción y el mismo grado de hidrogenación.

Referencia: S/N

Tipo de hule: Polibutadieno con 90% de producto de adición 1,2 y el resto de isómeros cis-1,4 y trans-1,4

Características del producto:

El producto es completamente hidrogenado.
Muestra completa solubilidad en tolueno
La viscosidad intrínseca del polibutadieno hidrogenado disminuye con el grado de hidrogenación.

Condiciones de operación:

Peso molecular: $M = 30,000$
Temperatura = 60°C
Presión = 2.1 kg/cm^2
Catalizador: $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, 0.7 mM
Solvente: tolueno 75 ml
Terminador de reacción: 2-propanol

Referencia: Gilliom Laura R., MACROMOL. (1989), 22, p662.

Tipo de hule: (a) Sindiotáctico 1-2 Polibutadieno
(b) Butadien-Estiren Triblock copolimero

Características del producto:

Polimero similar al polietileno de baja densidad; aumento de T_g de -96 a -70°C ; las regiones amorfas de (a) muestran también una T_g baja (-10°C) y, como resultado, tienen mayor movilidad en sus cadenas.

Condiciones de operación:

Temperatura = Moderada, aprox 60°C
Presión: Subatmosférica, al final abajo de 1 Torr .
Catalizador = Wilkinson $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$; Crabtree
($\text{Ir}(\text{COD})-(\text{PMePh}_2)_2$) PF_6 ; (COD)=1,5-ciclo-octadieno.
Solvente = Tolueno
Tiempo de reacción: Muy largo, varios días (para llegar a presión final baja).

Nota: se hidrogenó solamente el 40% de los dobles enlaces.

Referencia: Patente U. S. 3,993,855

Tipo de hule: Polimeros de los monómeros: propadieno, 1,3-butadieno, isopreno (2-metil-1,3-butadieno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, piperileno (1,4-pentadieno). Y copolimeros como butadieno/isopreno, butadieno/propileno, isopreno/estireno, butadieno/estireno.

Característica del producto:

Copolimeros selectivamente hidrogenados, solo se reducen los dobles enlaces internos. Muestran resistencia al ozono, estabilidad oxidativa. A más de 100°C se pierde la selectividad.

Condiciones de operación:

Peso molecular: 110,000

10g de hule.

Solvente: 500ml de tolueno seco.

Catalizador: 1.0 mmol de catalizador/100g de polimero. El catalizador es $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ así como $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$.

Temperatura: 25°C.

Presión: 1-3 atm de hidrógeno.

Tiempo de reacción: 3hr. Con agitación.

HIDROGENACION HOMOGENEA MODIFICADA.

Referencia: Patente U. S. 3,872,072

Tipo de hule: Polibutadieno, polibutadieno/estireno.

Característica del producto:

Hidrogenación completa, el grado de hidrogenación es una función inversa de la temperatura de hidrogenación.

Condiciones de operación:

100g de polímero.
Solvente: hexano, relación solvente monómero = 9.0
Catalizador: 100mM de complejo de 6 moléculas de caprolactama cloruro de cobalto, reducido con 6mM de triisobutil aluminio.
Presión 14 kg/cm² de hidrógeno.
Temperatura 122°C.
Tiempo de reacción: 4hrs con agitación.

Referencia: Patente U.S. 4,452,950

Número: 1

Tipo de hule: NBR

Características del producto:

Se redujo el NBR 77%.
El análisis espectroscópico infrarrojo reveló la persistencia de la banda de absorción de nitrilo y nada de formación de amina.

Condiciones de operación:

Temperatura 60°C.
Presión atmosférica.
Catalizador: 100g (2 mol) de hidrato de hidrazina.
Iniciador 0.1g de Sulfato de cobre.
200ml de latex de NBR con 29% de sólidos (0.5 mol de caucho).
Aire a 870 ml/min.
Antiespumante: Nalco 2273 (11 gotas/3 hr).
Tiempo de reacción: 3 horas.

Número: 2

Tipo de hule: NBR

Características del producto:

La cantidad de reducción del doble enlace carbono-carbono fue de 74%.

Condiciones de operación:

Mismas que en (1), excepto que la proporción molar entre hidrato de hidrazina y NBR se disminuyo hasta 2:1 usando 50g de hidrato de hidrazina.

Número: 3

Tipo de hule: NBR

Características del producto:

La cantidad de reducción del doble enlace carbono-carbono fue de 76%

Condiciones de operación:

Mismas que en (2), excepto que la temperatura es de 80°C

Número: 4

Tipo de hule: NBR

Características del producto:

La cantidad de reducción del doble enlace carbono-carbono fue de 77%.

Condiciones de operación:

Mismas que en (3), excepto que la proporción 2:1 entre hidrazina y NBR se alcanzó usando hidrazina anhidra.

Número: 5

Tipo de hule: NBR

Características del producto:

Se redujo el caucho 73%.

Condiciones de operación:

Mismas que en (1), excepto que el flujo de aire se mantuvo a 490ml/min.

Número: 6

Tipo de hule: NBR

Características del producto:

La cantidad de reducción del doble enlace carbono-carbono fue de 83%.

Condiciones de operación:

Mismas que en (1), excepto que la temperatura es de 80°C

Número: 7

Tipo de hule: NBR

Características del producto:

La cantidad de reducción del doble enlace carbono-carbono fue de 82%.

Condiciones de operación:

Mismas que en (6), excepto que la proporción hidrazina y NBR se redujo hasta una relación molar 3:1.

Número: 8

Tipo de hule: NBR

Características del producto:

Se muestra la variación de la reducción con el tiempo.

TIEMPO (HRS)	% DE HIDROGENACION
0.5	49
1.0	57
1.5	69
2.0	71
2.5	80
3.0	82

Número: 9

Tipo de hule: PBR

Características del producto:

Se redujo el PBR 30%.

Condiciones de operación:

Temperatura 80°C.

Presión atmosférica.

Catalizador: 75g (1.5 mol) de hidrato de hidrazina.

Iniciador 0.1g de Sulfato de cobre.

300ml de latex de PBR con 19% de sólidos (1.0 mol de caucho).

Aire a 870 ml/min.

Antiespumante: Nalco 2273 0.07g/3hr.

Tiempo de reacción: 3 horas.

Número: 10
Tipo de hule: PBR
Características del producto:
42% de reducción.
Condiciones de operación:
Mismas que en (9), excepto que se agregaron 100g
(2.0 mol) de hidrato de hidrazina.

Número: 11
Tipo de hule: PBR
Características del producto:
42% de reducción.
Condiciones de operación:
Mismas que en (10), excepto que la temperatura fue
de 90°C

Número: 12
Tipo de hule: PBR
Características del producto:
45% de reducción.
Condiciones de operación:
Mismas que en (9), excepto que se agregaron 150g
(3.0 mol) de hidrato de hidrazina.

Número: 13
Tipo de hule: PBR
Características del producto:
45% de reducción.
Condiciones de operación:
Mismas que en (12), excepto que se usaron 0.2g de
sulfato de cobre.

Número: 14
Tipo de hule: PBR

Características del producto:
37% de reducción.

Condiciones de operación:
Mismas que en (12), excepto que se usaron 0.05g de sulfato de cobre.

Número: 15

Tipo de hule: PBR

Características del producto:
30% de reducción.

Condiciones de operación:
Mismas que en (12), excepto que la temperatura fue de 70°C

Número: 16

Tipo de hule: PBR

Características del producto:
62% de reducción.

Condiciones de operación:
Mismas que en (12), excepto que la mezcla de reacción se diluyó con 150 ml de agua.

Número: 17

Tipo de hule: PBR

Características del producto:
54% de reducción.

Condiciones de operación:
Mismas que en (16), excepto que la cantidad de hidrato de hidrazina disminuyó hasta 75g (1.5 mol) y de látex hasta 150g.

Número: 18

Tipo de hule: PBR

Características del producto:
68% de reducción.

Condiciones de operación:

Mismas que en (16), excepto que la cantidad de látex fue de 150g y la cantidad de agua fue de 300g.

Número: 19

Tipo de hule: PBR

Características del producto:

45% de reducción.

Condiciones de operación:

Mismas que en (12), excepto que la cantidad de látex fue de 150g y la cantidad de agua fue de 150g.

Número: 20

Tipo de hule: SBR

Características del producto:

La comparación de los protones alifáticos de los olefinicos mostro una reducción del 65%.

Condiciones de operación:

Temperatura 80°C.

Presión atmosférica.

Catalizador: 75g (1.5 mol) de hidrato de hidrazina.

Iniciador 0.1g de Sulfato de cobre.

200ml de látex de SBR con 20% de sólidos (1.0 mol de caucho).

Aire a 870 ml/min.

Anticspurante: Malco 2273 (0.1g/3hr)

Tiempo de reacción: 3 horas.

Número: 21

Tipo de hule: SBR

Características del producto:

69% de reducción.

Condiciones de operación:

Mismas que en (20), excepto que la cantidad de hidrato de hidrazina fue de 100g (4.0 mol).

Número: 22

Tipo de hule: NR

Características del producto:
Se redujo el NR 20%.

Temperatura 90°C.
Presión atmosférica.
Catalizador: 75g (1.5 mol) de hidrato de hidrazina.
Iniciador 0.1g de Sulfato de cobre.
50ml de latex de SBR con 62% de sólidos.
Aire a 870 ml/min.
Antiespumante: Nalco 2273 (0.14g/3hr)
Tiempo de reacción: 3 horas.

Número 23

Tipo de hule: NR

Características del producto:
26% de reducción.

Condiciones de operación:
Mismas que en (22), excepto que la cantidad de látex fue de 70ml y la de agua fue 130ml.

Número 24

Tipo de hule: NR

Características del producto:
27% de reducción.

Condiciones de operación:
Mismas que en (23), excepto que la temperatura fue de 100°C y el tiempo 3hrs.

Número: 25

Tipo de hule: NBR

Características del producto:
Se redujo el NBR 82%.

Condiciones de operación:
Temperatura 60°C.
Presión atmosférica.

Condiciones de operación (continua):

Catalizador: 12g de hidrato de hidrazina.
Iniciador 0.1g de Sulfato de cobre.
12ml de latex de NBR.
Aire a 870 ml/min.
Antiespumante: Nalco 2273 (0.1g/3hr)
Disolvente: 200ml de piridina.

Número 26

Tipo de hule: NBR

Características del producto:

82% de reducción.

Condiciones de operación:

Mismas que en (25), excepto que se uso como disolvente DIGLIME (éter dimetilico de etilenglicol).

Número 27

Tipo de hule: NBR

Características del producto:

50% de reducción.

Condiciones de operación:

Mismas que en (25), excepto que se uso como disolvente CELLOSOLVE (acetato de 2-oxietanol).

Número 28

Tipo de hule: NBR

Características del producto:

Todo el caucho resulto completamente insoluble y gelifico.

Condiciones de operación:

Mismas que en (25), excepto que se uso como disolvente morfolina.

Número 29

Tipo de hule: NBR

Características del producto:

26% de reducción.

Condiciones de operación:

Mismas que en (28), excepto que la temperatura fue de 50°C.

Número 30

Tipo de hule: NBR

Características del producto:
30% de reducción.

Condiciones de operación:

Mismas que en (25), excepto que se uso como disolvente Tetra hidro furano (THF) a temperatura de 50°C.

Número: 31

Tipo de hule: NBR

Características del producto:

Se muestra la variación de la reducción con el tiempo y con la cantidad de peroxido de hidrogeno añadido.

TIEMPO (HRS)	H2O2 AÑADIDO (ml)	% DE
HIDROGENACION		
0.5	10	18
1.0	19	22
1.5	28	24
2.0	39	33
2.5	54	47

Condiciones de operación:

Temperatura 50-55°C.

Presión atmosférica.

Catalizador: 75g (1.5 mol) de hidrato de hidrazina

Iniciador 0.1g de Sulfato de cobre.

200ml de látex de NBR (0.5 mol)

Oxidante: 54g (0.5 mol) de peroxido de hidrogeno (H2O2) al 30%, agregado en 2.5hrs. (tiempo de reacción).

Número 32

Tipo de hule: NBR

Características del producto:
54% de reducción.

Condiciones de operación:

Mismas que en (31), excepto que se usaron:

0.1g de sulfato de cobre.

Tiempo de reacción 2.5hrs. añadiendo 10g de H2O2 (al 30%) cada 1/2 hr., (gota a gota) hasta un total de 50g de oxidante.

Número 33

Tipo de hule: NBR

Características del producto:
66% de reducción.

Condiciones de operación:

Mismas que en (31) excepto:

No se cargo iniciador metálico.

Tiempo de reacción 3.5hrs. añadiendo 10g de H2O2 al
30% cada 1/2hr gota a gota hasta un total de 70g.

Número 34

Tipo de hule: NBR

Características del producto:

El látex se coaguló y no presentó reducción.

Condiciones de operación:

Mismas que en (1), excepto que se prescindió de iniciador.

Número 35

Tipo de hule: NBR

Características del producto:

No hubo reducción.

Condiciones de operación:

Mismas que en (35), excepto que la temperatura fue de 90°C.

Número 36

Tipo de hule: NBR

Características del producto:

Bajo las siguientes condiciones de operación no fue posible
reducir el latex.

Condiciones de operación:

Se efectuó una reacción bajo las mismas condiciones que (25)
excepto en que la reacción de hidrazina, iniciador metálico y aire
estaba alejada de la solución de latex de NBR-piridina. Se
dispusieron dos reactores de vidrio de 500ml, próximos el uno al
otro para facilidad de transferencia de la solución de hidrazina
oxidada a la solución de NBR. El primer reactor (A) contenía 12ml
de latex de NBR disueltos en 200ml de piridina, que se calentó
hasta 60°C con agitación. El segundo reactor (B), contenía 12g de

hidrato de hidrazina disueltos en 300ml de piridina, 0.1g de iniciador de sulfato de cobre y un tubo de riego de aire . El reactor (B) se calienta hasta 5°C con agitación, y se riega aire a la mezcla de reacción a 870 ml/min. Tras 15 minutos de riego del reactor (B) con aire, se transfiere rápidamente una porción de 25ml de la solución al reactor (A), que se mantiene a 60°C con agitación. Se transfiere una porción de 25ml cada 15min hasta que el reactor (B) este vacío. El contenido del reactor (A) se agita continuamente a 60°C durante un total de 3 horas de tiempo de reacción.

HIDROGENACION HETEROGENEA CON NIQUEL/KIESELGUHR.

Referencia: Phil-Ad VII, Phillips Petroleum Company.

Tipo de hule: Polibutadieno-Poliestireno; 60 % Estireno.

Características del producto:

Cenizas, %máx.	0.2
Insaturación, % máx	2.0
Volátiles, % máx	1.0
Estireno total, %	60 ± 2
2% Viscosidad, cSt a 100°C	11.8 a 13.0
Shear loss, sCt a 100°C, máx	0.26
MRV a -25°C, CP máx. std.	15,000
Estabilidad de la solución	no nubes, no gel
Temperatura de flujo, máx	-30 F
Peso molecular aprox.	70,000
Estabilidad al corte	
SSI (ASTM-D3945)	5-7
Térmicamente estable.	

Condiciones de operación:

La adición de catalizador se lleva a cabo antes de alimentar el copolimero al reactor, una vez efectuada la hidrogenación se recupera una parte del solvente; posteriormente se separa por filtración el catalizador residual, antes de separar el solvente del copolimero hidrogenado.

Referencia: Vernon J.R., IND.ENG.CHEM., (1953), 45-5, p 1117.

Tipo de hule: Butadieno-estireno (72/28); preparado a 5 °C.

Características del producto:

En general, en relación con el polietileno, las propiedades de resistencia al esfuerzo, al hinchamiento y al ozono mejoraron al incrementar el grado de hidrogenación; mas susceptibles a la vulcanización; mas resistentes al impacto y al flexionamiento (a -75°C); tienen plasticidad alta a bajas temperaturas; y poca o nula degradación (indicada por un cambio leve en la viscosidad)

Condiciones de operación:

Temperatura = 150°C , 230°C y 260°C.
Presión = 500 lb/in²
Catalizador = Niquel-Kieselguhr (reducido)
Solvente = Metilciclohexano
Tiempo de Reacción = 8 Horas
Aditivos = --

Nota: los resultados indican que la hidrogenación fue mas efectiva a mayores temperaturas.

Referencia: Yakubchik A.I., RUBBER CHEM. TECH., 1962, 35, p1063

Tipo de hule: Cis-1,4-Poliisopreno

Características del producto:

Aumentó la Tg, de -74°C a -69°C; disminuyó el índice de refracción, de 1.5218 a 1.4832, mostrando una variación lineal con respecto a la insaturación: el grado de hidrogenación aumentó conforme se incrementó la temperatura, la cantidad de catalizador y/o el tiempo de reacción; no se encontraron grupos trans-1,4 lo que indica que la hidrogenación no fue acompañada por isomerización cis-trans.

Condiciones de operación:

Temperatura = 80-140 °C
Presión = 80-100 atmósferas.
Catalizador = Niquel-kieselguhr
Solvente = Decalin
Tiempo de Reacción = 150 min.
Aditivos: -

HIDROGENACION HETEROGENEA CON METAL SOPORTADO.

Referencia: Patente U.S. 4,452,951

Tipo de hule: Copolimeros de bloque de acrilonitrilo, estireno, isopreno, butadieno. También reduce acidos carboxilicos y esterés.

Característica del producto:

Aumentó su resistencia a la interperie, resistencia al ozono, estabilidad térmica y resistencia al frío.

Condiciones de operación:

Catalizador: El soporte de sílica de área superficial específica de $400\text{m}^2/\text{g}$ y volumen de poro de $1.0\text{ml}/\text{g}$, con un diametro de poro promedio de 100Å , fue impregnado con una solución alcoholica de PdCl_2 y puesto en contacto con formalin- NaOH . El catalizador tenia $1\frac{1}{2}$ en peso de paladio depositado. Se agrega $0.45\text{g}/100\text{g}$ de polímero.

Solvente: acetona.

Hule: 9g de copolímero acrilonitrilo/butadieno

Presión 50kg .

Temperatura: 50°C

Tiempo de reacción 5hrs,

Referencia: Patente U. S. 4,629,767

Tipo de hule: Copolimeros de dieno/aromático como el butadieno/estireno.

Característica del producto:

No se especificaron.

Condiciones de operación:

Catalizador: 100g de sílica con área superficial de $160\text{m}^2/\text{g}$ fue impregnada con una solución de 49.6g de $\text{Ni}(\text{NO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 600ml de metanol. Posteriormente se redujo el estado de oxidación del níquel.

El catalizador se dispone en un lecho fijo. El reactor esta conformado por un tubo de acero inoxidable ced 80 de $1"$ de espesor y $26"$ de longitud. El flujo de hule es ascendente.

El copolímero butadieno/estireno se encuentra en una concentración de 12.6t en peso en ciclohexano.

Presión: $35\text{ kg}/\text{cm}^2$.

Temperatura: 500°C .

Flujo de hidrógeno: $3\text{lt}/\text{hr}$.

HIDROGENACION NO CATALITICA CON DIIMIDA.

Referencia: J: Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 1977, VOL 15, pp 271-275

Tipo de hule: 1,4 PBD

Características del producto:

Producto cis-trans isomerizado con mayor concentración en trans.

Condiciones de operación:

Temperatura: próxima a la de ebullición del o-Xileno
Atmosfera de Nitrogeno.
Catalizador: Toluen sulfonil hidrazida (THS).
PP concentración: 0.0185M
Disolvente: 120ml de o-Xileno Aldrich 99% de pureza.
Agitación.
2g de cis-1,4 PBD.
Tiempo de reacción: 2hrs.

Referencia: J: Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 1973, VOL 11, pp 427-434

Tipo de hule: Polipentenamer (PP)

Características del producto:

Se pueden obtener polimeros hidrogenados amorfos ó cristalinos con un punto de fusión de 130°C y productos de baja densidad dependiendo del tiempo de reacción.

Condiciones de operación:

Temperatura 135°C
Atmosfera de Nitrogeno.
Catalizador: Toluen sulfonil hidrazida (THS) recristalizada con etanol y secada a vacío a 30°C por 24 horas. En una relación molar de 2.0 con respecto a PP.
PP concentración: 0.0185M
Disolvente: 300ml de p-Xileno a 80°C
Agitación.

HIDROGENACION NO CATALITICA CON BORANOS.

Referencia: Ramp. F. L., J. Org. Chem., 27, 4368, (1962).

Tipo de hule: 1,2 y 1,4 Polibutadieno.

Características del producto:

El 1,2-Polibutadieno hidrogenado resultó similar a su precursor, de acuerdo al espectro infrarrojo; en cambio, el cis-1,4-polibutadieno produjo un polímero cristalino similar al polietileno de alta densidad y peso molecular moderado.

Condiciones de operación:

Temperatura = 225°C₂

Presión = 140 kg/cm²

Catalizador = Triisobutil borano

Solvente = Benceno

Tiempo de Reacción = 5 hr.

C) ESTUDIO TECNICO-ECONOMICO

CONTENIDO:

I.-ESTUDIO DEL MERCADO NACIONAL DE CONSUMO.

II.- DETERMINACION DEL TAMAÑO DE PLANTA.

III.- INGENIERIA DE PROYECTO.

- 3.1 Especificaciones.
 - 3.1.1 Materias primas.
 - 3.1.2 Servicios auxiliares.
 - 3.1.3 Producto terminado.
- 3.2 Elaboración de diagramas.
 - 3.2.1 Diagrama de bloque.
 - 3.2.2 Diagrama de flujo.
 - 3.2.3 Diagrama de planta.
- 3.3 Elaboración de balances de materia y energía.
- 3.3 Diseño de sistemas de manejo y transporte.
- 3.5 Especificación de obra civil.

IV.- PERSONAL REQUERIDO.

V.-ESTUDIO ECONOMICO.

- 5.1 Plan global de inversión.
 - 5.1.1 Inversiones fijas.
 - 5.1.2 Costo de organizacion.
 - 5.1.3 Capital de trabajo.
- 5.2 Costo de producción.
 - 5.2.1 Ingresos.
 - 5.2.2 Costo de lo producido y vendido.
 - 5.2.3 Gastos de producción.
 - 5.2.4 Gastos de administración.
 - 5.2.5 Gastos de venta y distribución.
 - 5.2.6 Gastos financieros.
 - 5.2.7 Impuestos.
- 5.3 Punto de equilibrio.
- 5.4 Balances.

I.- ESTUDIO DE MERCADO NACIONAL DE CONSUMO.

Los hules sintéticos hidrogenados, principalmente el SBR, tienen aplicación en la industria de los aceites lubricantes, fabricación de llantas, suelas de calzado, mangueras, tapicería automotriz, aditivos etc. En la industria de los aceites lubricantes, estos hules hidrogenados se emplean como aditivos para mejorar propiedades tales como: disminución de la volatilidad, aumento en la resistencia al corte, incremento en el índice de viscosidad e incremento a la resistencia a la degradación térmica y oxidativa.

En este trabajo se consideró a la industria de los aceites lubricantes como el mercado que se desea cubrir, y con esa premisa se fijó la capacidad de la planta.

Se muestra en seguida el perfil de mercado de los aceites lubricantes:

PERFIL DEL MERCADO A 1988

Fuente de información: Anuario estadístico de la industria química mexicana en 1988. Los datos que conforman el perfil del mercado de 1988 están basados en aportaciones de:

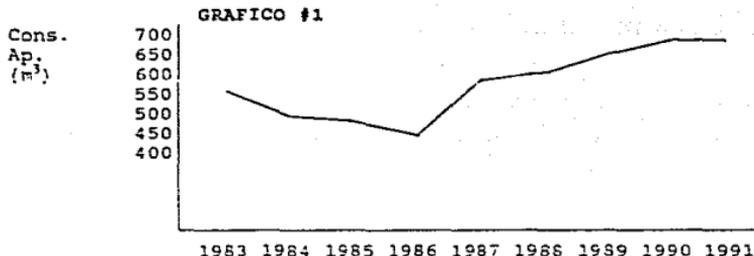
- SECOFI
- ANIQ
- FABRICANTES DE LUBRICANTES Y GRASAS:
 - Aditivos y lubricantes especiales s.a. de c.v.
 - Comercial Euzkadi s.a. (vaedol)
 - Comercial importadora s.a. (Quaker state)
 - Comercial Roshfran s.a. (Roshfrans)
 - Compañía general de lubricantes s.a. (Esso)
 - Especialidades en lubricantes finos (elf)
 - Ingeniería Salas s.a.
 - Klüber lubrication s.a. de c.v.
 - Llantas y vehículos s.a. (Valvoline)
 - Lubrizex s.a. de c.v. (Shell)
 - Mextra s.a.
 - Mobil oil de Mexico s.a. de c.v. (mobil)
 - Productos del petróleo s.a.
 - Texaco mexicana s.a. de c.v. (Texaco)
- FABRICANTES DE ADITIVOS
 - Aditivos Mexicanos s.a.
 - Ciba-Geigy mexicana s.a. de c.v.
 - Ind. Lubrizol s.a.
 - Paralins-Plasticlor s.a. de c.v. (ESSO)
- FABRICANTES DE ESPECIALIDADES
 - Comisionistas químicos s.a.
 - Manuf. de especialidades industriales s.a. de c.v.
 - Químicos y derivados s.a. de c.v.

A partir de octubre de 1986 las demandas y déficits de aceites que PEMEX no puede cubrir son importados directamente por los consumidores.

TABLA VIII. PERFIL DEL MERCADO 1988

AÑO	1983	1984	1985	1986	1987	1988
Producción:	551,243	485,119	463,414	442,514	562,254	603,192
Importación:	10,854	22,070	20,247	18,773	8,561	12,502
Exportación:	-	-	-	-	-	-
Consumo aparente:	562,097	507,189	483,661	461,287	570,815	615,894
Incremento cons. ap. (%):	0.3	10.7	4.6	4.6	1.8	7.8
Capacidad Instalada:	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Los datos en m³.
 * no se incluyen grasas.



La extrapolación del perfil de mercado permite estimar que para 1990-1991 la demanda se elevara por sobre 650,000 m³ de aceite lubricante.

De acuerdo a formulaciones revisadas en otras patentes (Tabla IX), el porcentaje de hule hidrogenado que se emplea como aditivo en la formulación de los aceites es:

TABLA IX. % DE HULE HIDROGENADO EN UNA FORMULACION LUBRICANTE.

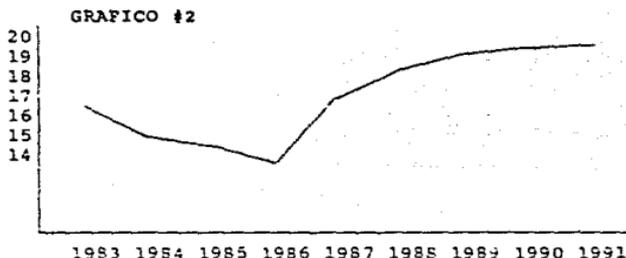
PATENTE	% EN VOL. DE HULE HIDROGENADO
US 3,554,911	3.1-2.8
US 3,772,196	3.0
US 4,033,888	3.3-4.2
US 4,036,910	2.3
US 4,145,298	2.2

Para determinar la cantidad de hule sintético hidrogenado que se deberá producir para satisfacer el mercado, se considero el promedio de hule hidrogenado en tales formulaciones, es decir, 3% correspondería a hule hidrogenado.

De acuerdo con lo anterior, el perfil del mercado de hules hidrogenados en la industria de los aceites lubricantes quedaría como sigue:

TABLA X. PERFIL DEL MERCADO DE HULE HIDROGENADO.

AÑO.	1983	1984	1985	1986	1987	1988
CONSUMO APARENTE [m ³]:	16.86	15.21	14.52	13.83	17.13	18.48



La extrapolación de los datos anteriores permite suponer que para 1990-1991 la demanda del polímero hidrogenado superará a los 19,500 metros cúbicos.

II.- DETERMINACION DEL TAMAÑO DE PLANTA.

Después del análisis del mercado de los aceites lubricantes y de acuerdo a las formulaciones revisadas en las patentes disponibles, tenemos que la demanda aproximada de hule hidrogenado es de 19,500 metros cúbicos.

Se optó por fijar la capacidad de la planta en consideración en 5,000 ton/año estimando satisfacer aproximadamente el 25% de la demanda del hule hidrogenado en la industria de los aceites lubricantes, pensando, sin embargo en una pronta expansión marcada por los requerimientos del mercado.

Considerando un factor de servicio de 0.95 que resulta de descontar los días para efectuar mantenimiento, tenemos:

Por día: $5,000 \text{ Ton/año} * 1 \text{ año}/365 \text{ D} * 1/0.95 = 14.42 \text{ ton/D}$
 Por mes: $5,000 \text{ Ton/Año} * 1 \text{ Año}/12 \text{ meses} * 1/0.95 = 438.6 \text{ Ton/Mes}$
 Para mantenimiento la planta cesa sus funciones por:
 $365-365*0.95 = 18.25 \text{ días por año.}$

CAPACIDAD DE LA PLANTA:	5,000	Ton/Año
	438.6	Ton/Mes
	14.42	Ton/Día

III.- INGENIERIA DE PROYECTO

3.1 Especificaciones.

3.1.1 Materia Prima.

Las principales materias primas deben ser de alta pureza (>98%) y casi libres de aquellos contaminantes que envenenen el catalizador (como los ácidos de Lewis), en general, las propiedades dependen del grado comercial del sustrato usado. El ciclohexano al 99% es el solvente adecuado.

a) HULE SINTETICO.

En principio se utilizara el hule sea producido via polimerizacion anionica, esto es con catalizador de n-butillitio. El hule sintético que se hidrogenara es el polibutadieno de medio contenido de vinilo. En el mercado nacional este hule comercial corresponde al PBD 233.

TABLA XI. PROPIEDADES DEL PBD.⁽²⁾

Propiedades:	
Configuración:	Medio contenido de cis.
Color:	Transparente.
Viscosidad 100°C:	33 Cp.
Contenido de hidrocarburo:	99%
Tolerancia al aceite:	Excelente.
Densidad relativa:	0.896
Índice de refracción:	1.517
Resistencia a la abrasión:	Excelente.
Resistencia a baja temperatura:	Excelente.
Resistencia a la flexión.	Excelente.

b) CICLOHEXANO.

Las especificaciones para el ciclohexano que se empleará en el proceso son las siguientes.

TABLA XII. PROPIEDADES DEL CICLOHEXANO. (2)

PROPIEDAD	ESPECIFICACIONES		
	Típica	Mínima	Máxima
Contenido de ciclohexano			
% peso	98.6	98.5	-
% mol	98.9		
Contenido de azufre (ppm)	1	-	5
Benceno más tolueno (ppm)	25	-	100
Densidad relativa 60°/60°F	0.7821	.0777	0.787
Punto de congelamiento (°C)	3.7	-	-
Color Saybolt	+30	+30	-
Materia no volátil (g/100 ml)	0.0005	-	0.001

c) HIDROGENO.

Gas incoloro, libre de H₂S y CO₂. Se adquiere a una presión de 10 atm. Para fines de almacenamiento se presiona lo suficiente para mantenerlo licuado. Gas inflamable etiqueta roja. Etiquetas (ICC y CG Para su transporte en camión cisterna, solo con permiso especial, no se acepta en autobuses).

3.1.2 Servicios auxiliares.

- Características de los servicios auxiliares son:
- ENERGIA ELECTRICA.
Fuente de suministro: C. F. E.
Tensión: 240 Volts. Trifásico 60 Hz.
No. de conductores: 3
Consumo en el proceso: la literatura reporta 530 KWH/Ton de hule producido.⁽¹⁾
 - VAPOR.
Generado en la caldera de la planta.
Consumo en el proceso: La literatura reporta 5.5 Ton/Ton de hule producido.
 - AGUA DE ENFRIAMIENTO.
Característica: Agua desmineralizada en un sistema recirculante cerrado.

3.1.3 Producto terminado.

Se produce un polimero hidrogenado para usarse como mejorador de las propiedades de los aceites lubricantes. Las especificaciones del hule sintético hidrogenado son las siguientes:

TABLA XII. PROPIEDADES DEL HULE HIDROGENADO (HPB). (2)

% DE SOSA, MAX	0.20
% DE INSATURACION	2.00
% DE VOLATILES	1.0
VISCOSIDAD INTRINSECA	
2½ cSt A 100°C	11.8-13.0
PERDIDA DE ESFUERZO	
CORTANTE cSt A 100°C	0.26
ESTABILIDAD EN	
SOLUCION:	No gelifica ni precipita.
PUNTO DE VERTIDO °C	-35
DENSIDAD	0.90

El aditivo producido (hule hidrogenado) deberá tener dos importantes propiedades, estas son: Estabilidad al corte y estabilidad térmica.

Estabilidad al corte. La estabilidad al corte de un aceite lubricante para máquinas de combustión interna, es la propiedad que poseen los lubricantes de mantener una viscosidad característica sin que esta se vea alterada por el movimiento mecánico de los componentes de la máquina que lubrica dicho aceite. El índice de estabilidad al corte (SSI) muestra valores de 5 a 7, mucho mejores comparados con los de 12 para los valores más cercanos de polimeros estables al corte y siendo 25 o más los de la mayoría de los estabilizadores. Esta propiedad permite formular aceites que permanezcan en grado después de uso extenso. También permite formular aceites de baja viscosidad para esperar 3.5 cP como mínimo a altas temperaturas.

Estabilidad térmica. La estabilidad térmica del polimero hidrogenado producido, deberá ser tal que le permite usarse en aceites diesel donde se tienen muy pocos polimeros resistentes a los medios a alta temperatura. Este polimero además deberá contribuir poco a la formación de depósitos de carbón, así se requerirán menos cantidad de aditivos detergentes en la formulación de dicho aceite.

3.2 Elaboración de diagramas.

3.2.1 Diagrama de bloques.

En el diagrama de bloques (diag. 1) se muestran las principales etapas involucradas en el proceso de hidrogenación de hule sintético.

3.2.2 Diagrama de flujo.

En el diagrama de flujo (diag. 2) se muestran las corrientes de materiales y equipos principales necesarios para efectuar una hidrogenación de hule sintético por medio de una catálisis heterogénea con catalizador de níquel/Kieselgur.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.

Almacenamiento de reactivos. Los reactivos se almacenan en recipientes horizontales cerrados, con sello de nitrógeno, a temperatura ambiental (20°C) y a presión atmosférica (760mm Hg), excepto el tanque de hidrogeno que está a presión elevada para mantenerlo licuado. Antes de conducir el hidrogeno al reactor este se comprime hasta la presión de reacción (20 kg/cm²) por medio de un compresor. Antes de adicionar el hule al reactor este se disuelve en ciclohexano hasta una concentración de aproximadamente 8% en peso de hule en ciclohexano. Posteriormente la mezcla de hule y solvente se calientan hasta la temperatura de reacción en un precalentador de carga.

Hidrogenación. La hidrogenación de hule sintético se lleva a cabo por medio de catálisis heterogénea con catalizador de níquel soportado en kieselgur, en una operación batch. En primer término se carga al reactor la solución al 8% de hule en ciclohexano, se adiciona el catalizador que consiste en níquel en una cantidad de 0.01 mol de catalizador / mol de insaturación. Finalmente se purga y se presiona el reactor con hidrogeno hasta 35 g/cm²; luego se ajusta la temperatura a aproximadamente 400°C. Después de la reacción el catalizador es removido por filtración.

Concentración de hule. El hule ya hidrogenado es enviado, con la misma presión del reactor, a un tanque de flasheo, en donde se evapora ciclohexano hasta dejar una solución de hule hidrogenado/ciclohexano en una relación de 6.5. El ciclohexano evaporado es recirculado al proceso. Los volúmenes de los productos de varias cargas del reactor se envían a un mezclador (blend), a partir del cual las siguientes operaciones (coagulación, filtración secado) se vuelven continuas. En esta etapa se agregan estabilizadores como antioxidantes y antiozonantes.

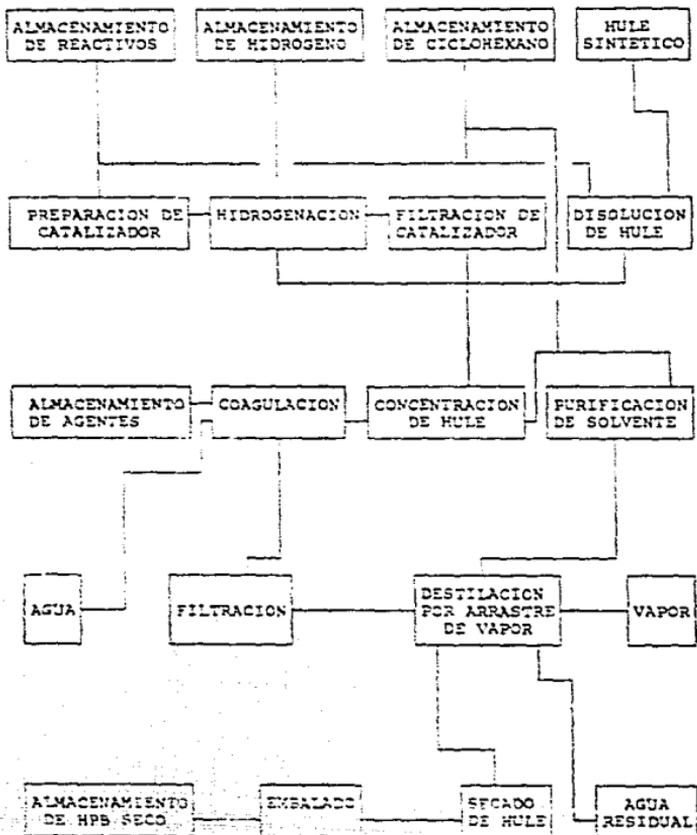
Filtración. El hule acumulado en el mezclador (blend), es coagulado mediante la previa adición de agentes coagulantes, y posteriormente es filtrado con el fin de eliminar residuos catalíticos.

Destilación por arrastre de vapor. En esta etapa, la solución de hule hidrogenado en ciclohexano, se pone en contacto vapor de agua con el fin de remover el ciclohexano, produciendo una separación de ciclohexano húmedo (saturado) y una dispersión de hule en agua con una concentración de 7% de hule hidrogenado.

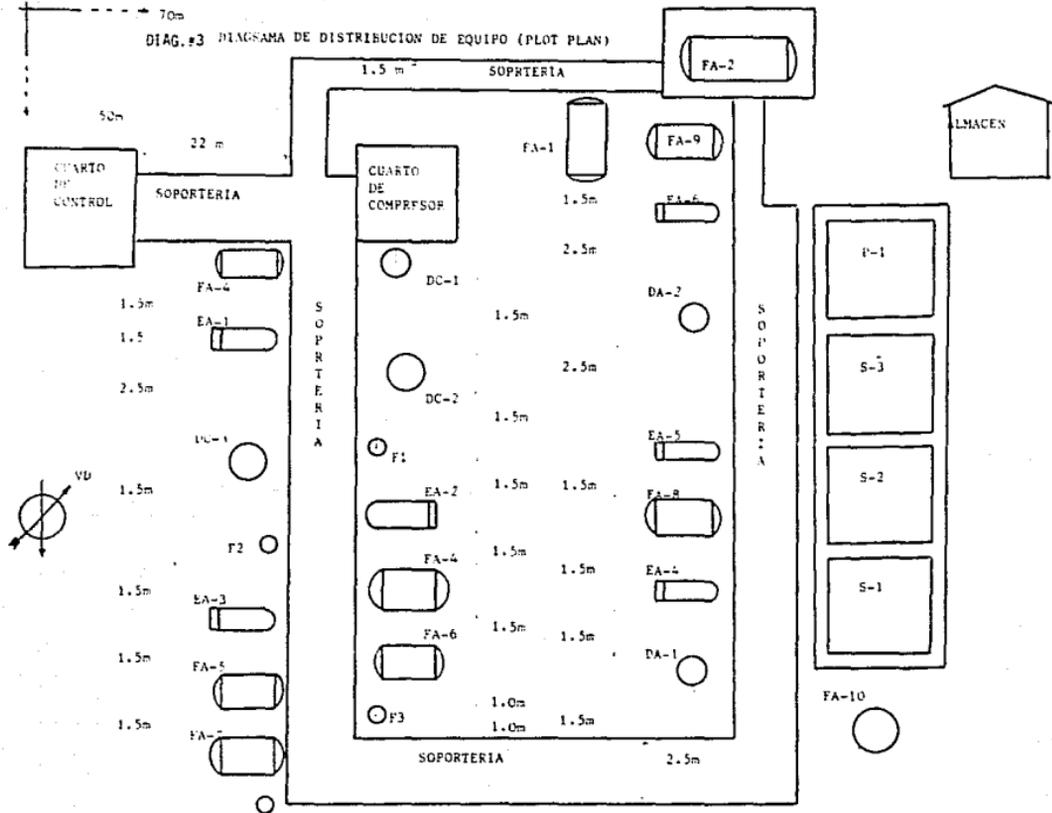
Purificación de solvente. El solvente ciclohexano antes de recircularse al proceso es purificado, esto con el fin de reducir su humedad hasta límites tolerables. Pues como se sabe la humedad es un veneno para el catalizador. Esta operación se lleva a cabo en

DIAGRAMA #1

DIAGRAMA DE BLOQUE PARA HIDROGENACION.



DIAG. #3 DIAGRAMA DE DISTRIBUCION DE EQUIPO (PLOT PLAN)

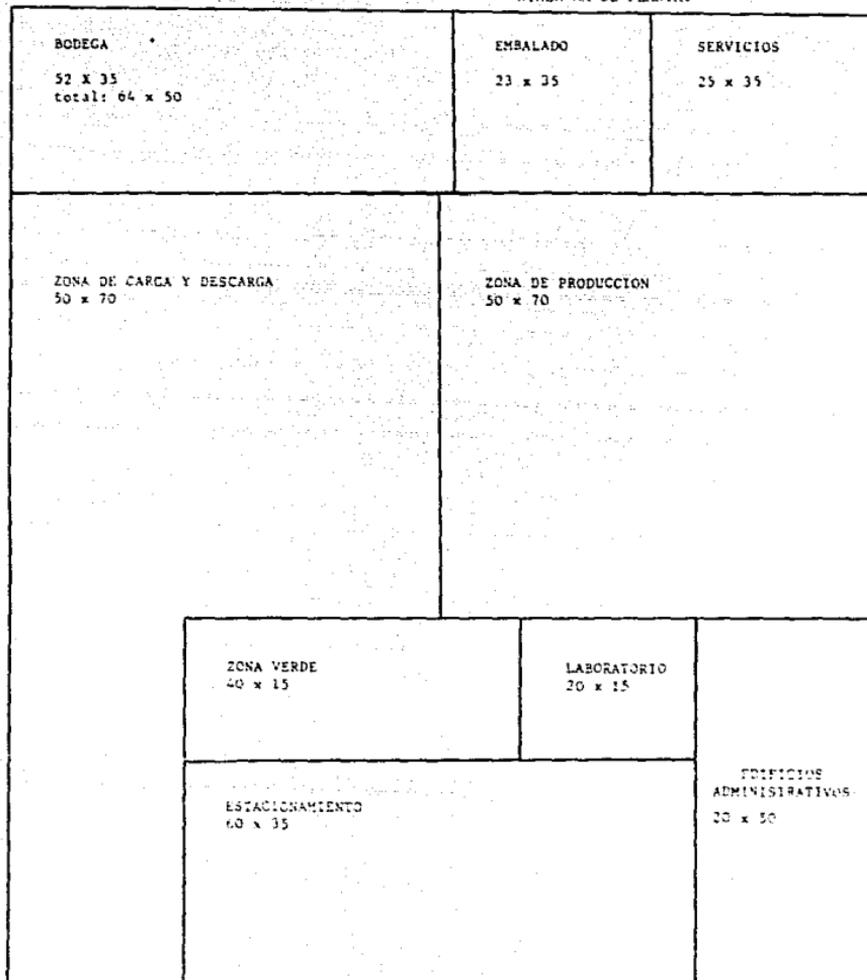


AREA TOTAL:

$$100 \times 150 \text{ m} = 15,500 \text{ m}^2$$

DIAGRAMA #4

DIAGRAMA DE PLANTA.



una columna de destilación. Debido a la dificultad de la operación y a la gran carga de ciclohexano que maneja la columna, esta es lo que se denomina una operación "cuello de botella" porque de ella depende en mayor medida la rapidez y flexibilidad del proceso.

Secado. La eliminación de agua de la suspensión acuosa se consigue en varias etapas. En primer término, a la salida de la destilación por arrastre de vapor, la suspensión se acumula en un tanque. Después pasa a un exprimidor en el cual la concentración de hule hidrogenado aumenta hasta el 89%. En seguida la suspensión pasa a una unidad de secado con vapor, en ella el contenido de humedad se reduce hasta el 1%. Posteriormente el material se hace circular en un secador de aire, para reducir el contenido de humedad hasta el 0.5% que es la humedad residual del producto.

Embalado. Finalmente el producto se pesa, se comprime y se embala para su almacenamiento en bodega.

4.2.3 Diagrama de planta.

El diagrama de planta (diag. 4) muestra la distribución de edificaciones en un lote de 15 500 m². En el se incluyen áreas para:

- Edificios administrativos (1,000 m²).
- Zona de producción (3,500 m²).
- Bodega (2,625 m²).
- Zona de servicios (875 m²).
- Laboratorio (300 m²).
- Zona verde.
- Estacionamiento.

La distribución de equipo en la zona de producción, se muestra en el diagrama de localización general de equipo (plot plan)[diag. 3].

Las dimensiones de la bodega se determinaron de acuerdo a las siguientes consideraciones: (i) El espacio destinado a la bodega debe almacenar tanto al PBD como al HPB.

(ii) El espacio para almacenar al PBD se determinó de acuerdo a: El PBD se adquiere como un cubo de 40*40*40 de material seco. Por lo tanto su volumen es $V=0.64 \text{ m}^3$, como se ha dicho, la densidad del PBD es 0.896 Ton/m³, por lo tanto el peso del cubo es de 57.34Kg. Para almacenar un mes de materia prima requerida (438.6 Ton), son necesarios 7,649 cubos ó paquetes, estos se dispncen en pilas de 4.0m de largo por 1.6m de ancho y 2.40m de altura, por lo que cada pila comprende 240 paquetes (13,761Kg), para almacenar los 7,649 cubos se requieren 32 pilas. Cada pila debe estar separada de la siguiente pila por una distancia mínima de 2.0m las 32 pilas se dispondrán en hileras de 8 y de 4 pilas. Las dimensiones de la bodega para el PBD son:

$$X=8*(1.6+2)+2 =30.8\text{m Largo}$$

$$Y=4*(4+2)+2 =26.0\text{m Ancho.}$$

Considerando un espacio adicional para el manejo de materiales, se ha determinado que el espacio requerido para la sección de

almacenamiento de PBD tiene las dimensiones: 26*35m

ii) El espacio para almacenar HPB se determino de manera similar. En este caso se almacenan paquetes de 40*40*40 que debido a la densidad del HPB (0.9) tienen un peso de 57.6Kg, se necesita almacenar 7,615 empaques, Con pilas similares a las anteriores, es decir de 4*0*1.6*2.4m que almacenan 13.8ton, se requieren 32 pilas. Cada pila debe estar separada de la siguiente pila por una distancia minima de 2.0m las 32 pilas se dispondrán en hileras de 8 y de 4 pilas. Las dimensiones de la bodega para el HPB son:
 $X=8*(1.6+2)+2 = 30.8m$ Largo
 $Y=4*(4+2)+2 = 26.0m$ Ancho.

Lo que considerando una area similar para manejo de material, resulta en una area de 35*26m.

iii) Se adiciona un espacio para la instalacion de la zona de prensado y embalado, este espacio se determinó que tenga 35*23m. El área total de la bodega es de 35*(26+26+23) = 3,625 m².

3.3 Elaboracion de balance de materia.

Balances de materia en el reactor.

Capacidad: 5,000 Ton/Año = 438.6 Ton/Mes = 14.42 Ton/Día de hule seco.

La capacidad volumétrica de la planta considerando que la densidad del producto terminado es de 0.9 ton/m³.es:

Capacidad= 16.022 m³/día de PBD.

El PBD original debe disolverse en ciclohexano hasta un contenido de hule del 8% (es decir, una relacion solvante/hule 11.5:1). La masa del ciclohexano en la solución de carga al reactor por día es:

Masa de ciclohexano de carga = 14.42*0.92/0.08 = 165.83 Ton

Volumen de ciclohexano de carga = 165.83/0.7821 = 212 m³

En consecuencia el volumen que se agregará de ciclohexano es: 212 m³ de solvente por día.

La masa de hule mas ciclohexano que se carga al reactor es:

14.42/0.08 = 180.25 Ton/Día (hule + ciclohexano).

La densidad de la solución al 8% de hule en ciclohexano es de: 0.83 ton/m³, su volumen es:

Volumen de la mezcla reactiva = 180.25/0.83 = 217.2 m³

Volumen de carga 217.2 m³.

Los volúmenes comerciales de los reactores son: 30,000, 40,000,45,000 litros, estos no se llenan hasta el 100% de su capacidad, usualmente se llenan hasta el 80% de su volumen.

Si se emplearan reactores de 30,000 lt se necesitarían:

$217.2 \text{ m}^3 / 30 \text{ m}^3 / 0.8 = 9$ reactores

Si se emplearan reactores de 40,000 lt se necesitarían:

$217.2 \text{ m}^3 / 40 \text{ m}^3 / 0.8 = 7$ reactores

Si se emplearan reactores de 45,000 lt se necesitarían:

$217.2 \text{ m}^3 / 45 \text{ m}^3 / 0.8 = 6$ reactores

Por consiguiente necesitamos 6 retores.

Tomando en cuenta que el tiempo de reacción^(2,14,15,18) comprende:

Tiempo de carga.....0:20'
Tiempo de reaccion.....5:30'
Tiempo de descarga.....0:20'
Tiempo total operacion....6:10'

Podemos considerar la opcion de operar con dos reactores en paralelo, de 45,000 lts. cada uno, operando 3 veces al dia con un tiempo de operacion de 6.5 horas.

Cargar al dia los reactores con 217.2m³ significa:

$$217.2 \text{ m}^3 / (45 \text{ m}^3 * 3) = 0.804$$

cargar el reactor al 80.4% de su capacidad.

El volumen de hule y de ciclohexano en el reactor es:

$$217.2 \text{ m}^3 / 6 = 36.2 \text{ m}^3 \text{ por reactor.}$$

El volumen de hule y de ciclohexano en el reactor es:

$$36.2 \text{ m}^3 * 2 = 72.4 \text{ m}^3 \text{ por turno.}$$

El volumen de hule y de ciclohexano en el reactor es:

$$72.4 \text{ m}^3 * 3 = 217.2 \text{ m}^3 \text{ por dia.}$$

El resto del volumen del recipiente se completa con hidrógeno.

$$\text{Volumen de hidrógeno en el reactor} = 45 - 36.2 = 8.8 \text{ m}^3$$

$$\text{Volumen de hidrógeno por turno} = 90 - 72.4 = 17.6 \text{ m}^3$$

$$\text{Volumen de hidrógeno por dia} = 270 - 217.2 = 52.8 \text{ m}^3$$

Estos son las cargas de hidrógeno en el reactor por turno y por dia, la masa se determina por medio de la ecuación de estado de Van der Waals, a las condiciones de reaccion es decir T=200°C = 473°K y P= 35 kg/cm² = 34 atm. Por medio de:

$$(P - a n^2/v^2)(V - nb) = nRT$$

$$\text{donde: } a=0.2444$$

$$b=0.02661$$

$$P=34 \text{ atm}$$

$$T=477^\circ\text{K}$$

$$V=8 \text{ 800lt}$$

$$R=0.082$$

La solución para la expresion anterior se alcanza cuando:

$$n = 7,500 \text{ g-mol de Hidrogeno.}$$

$$m = 7,500 \text{ g-mol} / 2 \text{ g-mol/g} = 15,000 \text{ g} = 15 \text{ kg a } 34 \text{ atm y } 200^\circ\text{C}$$

Este es el hidrogeno necesario para completar el volumen del reactor.

La cantidad de hidrogeno calculada, solo sirve para presionar el reactor por lo que este hidrogeno es recirculable, se emplean: 15 * 2 = 30 kg de Hidrogeno por turno y por dia puesto que se recircula. Ademas, se debe suministrar hidrogeno para reducir los dobles enlaces presentes en el polimero, considerando que el polimero es polibutadieno, las moles de insaturacion son:

$$14.42 \text{ Ton/Dia} = 4.806 \text{ Ton/Turno} = 1.403 \text{ ton de hule/reactor}$$

La unidad monomérica tiene un peso molecular de 54 g/g-mol con un solo enlace carbono carbono. Por lo tanto se tienen: 2.403 ton * (1/54 g-mol/g) * (1E6g/ton) = 44,500 mol de dobles enlaces. Los dobles enlaces que deben saturarse dan un requerimiento de 89Kg de hidrogeno a T=200°C y P=35 kg/cm² por reactor.

Hidrógeno de reacción por reactor: 89 kg
 Hidrogeno de reaccion por turno: 178 Kg
 Hidrógeno de reaccion por dia: 534 kg

RESUMEN DEL BALANCE DE MATERIA EN EL REACTOR.

Capacidad de la planta: 5,000 ton/año de producto terminado.
 Factor de servicio: 0.95 (Paros unicamente por mantenimiento)
 Capacidad neta= 14.42 ton/día de hule hidrogenado seco.
 = 16.022 m³/día de hule hidrogenado seco

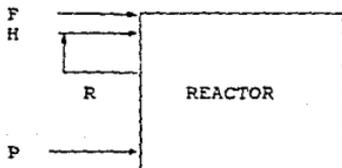
(Dens=0.9)
 Relación solvente-hule en la mezcla reactiva: 11.5:1
 Concentración de hule en al mezcla reactiva: 8% wt.
 Volumen de solvente requerido por dia= 102 m³/día.
 Masa total de la mezcla reactiva = 180.25 Ton /día.
 Volumen aparente de la mezcla reactiva = 217.2 m³/día
 (Dens=0.83).

No. de reactores: (considerando un reactor estándar tamaño industrial de 45,000 lts y una operacion al 80% de la capacidad instalada).

Tenemos:

$$\text{No. de Reactores} = 217.2 / 4 / 0.8 = 6$$

Análisis de 1 reactor.



flujo de hule en ciclohexano
 $F = 36.2 \text{ m}^3 / 20 \text{ min.} = 1.81 \text{ m}^3 / \text{min}$
 $H = \text{Flujo de hidrogeno:}$
 Carga de $H_2 = 15.0 \text{ Kg } H_2$.
 Consumo de $H_2 = 89.0 \text{ Kg } H_2$.
 $R = \text{Flujo de } H_2 \text{ de descarga.}$
 $R = 15 \text{ Kg } H_2 \text{ a } T = 200^\circ\text{C y } P = 34 \text{ atm.}$
 Producto disuelto en ciclohexano
 $6.2 \text{ m}^3 / 20 \text{ min.}$
 $= 1.81 \text{ m}^3 / \text{min}$

Cantidad de hule a hidrogenar en un reactor = 2.403 ton hule/carga

Relación solvente-hule. 11.5:1
 Temperatura de operación = 200°C
 Presión de operación = 24 atm.

RESUMEN DEL BALANCE DE MATERIA.

CAPACIDAD: 5 000.0 Ton/Año
438.6 Ton/Mes
14.4 Ton/Día

COMPOSICION: RELACION SOLVENTE MONOMERO DE CARGA = 11.5

VOLUMEN DE PROD. 217.2 Ton/Día
DIARIO: Para cubrir la capacidad deseada se emplearan dos reactores de 45,000 lt, realizando tres turnos diarios.

VOL. DEL REACTOR: 45,000.0 LT

VOL. DE REACTIVOS:
POR REACTOR: 36,200.0 Lt
VOL. POR TURNO: 72,400.0 Lt
VOL. POR DIA: 217,200.0 Lt

CONDICIONES DE OPERACION: Catalizador: Niquel/Kieselgur.
T=200°C
P=34 atm
Tiempo de reaccion: 5.5 hr
Tiempo de operación: 6.16 hr

VOL. HIDROGENO DE PRESURIZACION EN EL REACTOR: 8,800.0 Lt (7,500 g-mol)(15.0 kg)
POR TURNO; 17,600 Lt (15,000 g-mol)(30.0 kg)
DIARIO: 17,600 Lt (15,000 g-mol)(30.0 kg)

HIDROGENO CONSUMIDO POR REACCION: 44.5 kmol (89.0 kg) en un reactor

HIDROGENO CONSUMIDO POR TURNO: 89.0 kmol (178.0 kg)

HIDROGENO CONSUMIDO POR DIA: 267.0 kmol (534.0 kg)

HIDROGENO REQUERIDO POR REACTOR: 104.0 kg por 5.5 horas

HIDROGENO REQUERIDO POR TURNO; 208.0 kg por 5.5 horas

HIDROGENO REQUERIDO POR DIA: 564.0 kg por 5.5 horas

VOLUMENES DE LOS RECIPIENTES

REACTORES.

DC-1, DC-2 Reactores.

Los reactores operaran en paralelo, serán recipientes cilindricos de aproximadamente las siguientes dimensiones.

H= 6.1 m

D= 3.1 m Volumen = 45.0 m³.

Serán colocados en posición vertical.

TANQUES.

FA-1: Tanque de almacenamiento de hidrógeno licuado.

El tanque debiera contener el hidrógeno consumido (Se consumen 178 Kg de H₂ por turno) mas el hidrógeno necesario para presurizar el reactor (Se presurizan ambos reactores con 30 Kg de H₂), éste último puede recuperarse antes de vaciar el reactor.

Considerando un inventario diario de hidrogeno, tenemos:

H₂ consumido.....534.0 Kg

H₂ (presurizar)..... 30.0 Kg

El inventario diario es de :564.0 Kg de Hidrogeno.

El inventario por mes es de:17,155 Kg.

FA-2: Tanque de almacenamiento de solvente.

El volumen de ciclohexano requerido por dia es 212 m³, este volumen no se multiplica por 30 dias en virtud de que el ciclohexano no es un reactivo, sino solvente del PBD, por lo tanto se considera necesario un tanque con capacidad de 212 m³ de nivel normal al 80% de volumen, se necesita entonces un recipiente de 265 m³ con las siguientes dimensiones:

H= 11.1 m

D= 5.5 m Volumen= 265 m³

FA-3: Tanque de preparacion de la mezcla reactiva.

En este recipiente se dara a la mezcla reactiva la relacion solvente-hule necesaria que es una concentracion de hule al 8% por lo que el volumen de dicho tanque es el mismo que la capacidad del reaccion por turno, es decir 72.4 m³. Considerando el nivel normal como el 80% del volumen total entonces el tanque tendra un volumen de 90.5 m³ el tanque tendra las siguientes dimensiones:

H= 7.7 m

D= 3.8 m Volumen= 90.5 m³

FA-4 y FA-5: Recipientes de Flasheo.

Estos recipientes tienen como finalidad eliminar parte del ciclohexano que lleva la solución efluente de los reactores, estos recipientes se colocaran en posición vertical teniendo una capacidad igual a la de los reactores.

H = 6.1 m

D = 3.1 m V = 45 m³

FA-6: Tanque acumulador del producto en solución (blend).

Este tanque almacenara el inventario de 1 dia de producto terminado, es decir 16.022 m^3 de hule hidrogenado seco disuelto con ciclohexano en una relacion solvente-hule: 6.5:1.0 (debido al ciclohexano eliminado en el flash). Por lo tanto el volumen del tanque debera ser de 120.165 m^3 (minimo). Lo cual nos permite tener un inventario de solución de hule hidrogenado suficiente para permitir tener una operacion continua a partir de esta etapa. El nivel normal del recipiente se estimara para un 80% del volumen total del recipiente. Volumen total 150 m^3 .

Un tanque con las siguientes dimensiones:

H= 9.1 m

D= 4.6 m

Volumen= 150.0 m^3

FA-8: Tanque separador liq-liq con mampara.

Este tanque tiene como finalidad separar agua de ciclohexano, aprovechando su inmiscibilidad y sus diferentes densidades.

Como datos tenemos :

D=Flujo de ciclohexano. = $4.339 \text{ m}^3/\text{hr}$.

COLUMNAS DE DESTILACION Y SECADORES.

DA-1: Columna de destilacion por arrastre de vapor.

Esta columna tiene como objetivo eliminar el ciclohexano y proporcionar una solución acuosa del hule hidrogenado.

Los datos conocidos para la especificación de la columna son:

F=Flujo de hule en ciclohexano..... $5.0068 \text{ m}^3/\text{hr}$.

V=Flujo de vapor..... $21.58 \text{ m}^3/\text{hr}$.

W=Flujo de hule en agua..... $22.25 \text{ m}^3/\text{hr}$.

Xf=Conc.de hule en ciclohexano.....13.33% volumen

Xv=Conc.de hule en el vapor..... 0.0% -----

Xw=Conc.de hule en agua..... 7.0% volumen.

COAGULADOR, TANQUE DE MIGAJON Y FILTROS.

El coagulador FA-7 y filtro F-3 deben tener una capacidad de manejo de $120.165 \text{ m}^3/24 = 5 \text{ m}^3/\text{hr}$.

El tanque de migajon FA-11 recibe al hule disperso en agua con una concentración de 7% en hule, es decir, recibe:

$14.42 * (1 + 0.93/0.07) = 206 \text{ ton}$ de hule más agua en 24 horas.

Deben circular por el tanque 9.58 toneladas de migajon por hora.

En el exprimidor S-1 se reduce el contenido de agua hasta un 1%. Se eliminan:

$14.42 * (0.93/0.07 - 0.11/0.89) = 189.8 \text{ ton}$ de agua en 24 hr.

La suspensión que abandona al exprimidor S-1 tiene :

$14.42 * (1 + 0.11/0.89) = 12.68 \text{ ton}$ de hule / 24 hr = 0.68 ton/hr .

Resumen: El exprimidor S-1 recibe 8.54 ton/hr de una suspensión con 97% de agua, elimina 7.9 ton de agua/hr y efluyen 0.68 ton/hr de una suspensión hule-agua al 1% de agua.

En el secador con vapor, se reduce la cantidad de agua hasta 1%. efluyen:

$$14.42 * (1 + 0.01 / 0.99) = 14.56 \text{ ton totales (hule mas agua)} \\ \text{en 24 hr.} \\ = 0.6 \text{ ton/hr}$$

Se elimina:

$$14.42 * (0.11/0.89 - 0.01/0.99) = 1.63 \text{ ton de agua/24 hr} = \\ 0.068 \text{ ton/hr.}$$

Resumen: El secador con vapor S-2 recibe 0.68 ton/h de hule con agua con una humedad del 11%, elimina 0.068 ton/hr de agua y efluyen 0.61 ton/hr de hule con una humedad del 1%.

En el secador con aire S-3 se reduce el contenido de humedad de 1% hasta 0.5%. Efluyen:

$$14.42 * (1 - 0.005/0.995) = 14.49 \text{ ton de hule húmedo/ hr} = 0.6 \\ \text{ton/hr.}$$

Se elimina:

$$14.42 * (1/99 - 0.5/99.5) = 0.0732 \text{ ton de agua en 24 horas.} \\ = 3.04 \text{ f-3 ton/hr}$$

Resumen: El secador con aire S-3, recibe 0.61 ton de hule con una humedad del 1%, elimina 3.04 f-3 ton/hr de agua y efluyen 0.6 ton de hule con una humedad residual del 0.5%.

3.4 SISTEMAS DE MANEJO Y TRANSPORTE.

Se emplearán bandas transportadoras entre los secadores S-2, S-3, la prensa P-1 y la zona de embalado.

TABLA XIII. BANDAS TRANSPORTADORAS.

IDENT.	ENTRE EQUIPOS:	LONG.	FLUJO DE MATERIAL
B-1	S-2 A S-3	4 m.	0.60 Ton/hr.
B-2	S-3 A P-1	4 m.	0.60 Ton/hr.
B-3	P-1 A Zona de embalado.	7 m.	0.60 Ton/hr.

3.5 ESPECIFICACION DE OBRA CIVIL.

De acuerdo con el diagrama de planta estimaré las dimensiones de barda, loza de concreto, techumbres, soportería. etc.

A) BODEGA Y EMPALADO.

Area: 65*35 m

$$\text{Bardas: } (2*65 + 2*35) * 4.5 = 900 \text{ m}^2$$

$$\text{Techumbre: } 65*35 = 2,275 \text{ m}^2$$

B) EDIFICIOS ADMINISTRATIVOS.

Area: 20*50 Dos pisos.

$$\text{Bardas: } 2 * (20*2 + 50*2) * 3.5 = 980 \text{ m}^2$$

$$\text{Loza: } 2*20*50 = 2,000 \text{ m}^2$$

- C) LABORATORIO.
 Area: 20×15
 Bardas: $(20 \times 2 + 15 \times 2) \times 3.5 = 245 \text{ m}^2$
 Loza: $20 \times 15 = 300 \text{ m}^2$
- D) ZONA PAVIMENTADA (Para estacionamiento y zona de carga y descarga de materia prima y producto terminado).
 Area: $50 \times 70 = 3,500 \text{ m}^2$
 $60 \times 35 = 2,100 \text{ m}^2$
 $20 \times 50 = 1,000 \text{ m}^2$
 TOTAL = $6,600 \text{ m}^2$
- E) ZONA DE PRODUCCION.
 Area pavimentada: $70 \times 50 = 3,500 \text{ m}^2$
- * Cuarto de control.
 Area: 4×10
 Bardas: $(4 \times 2 + 10 \times 2) \times 3.5 = 98 \text{ m}^2$
 Loza: $4 \times 10 = 40 \text{ m}^2$
 - * Cuarto de compresor.
 Area: 4×4
 Bardas: $4 \times 4 \times 3.5 = 56 \text{ m}^2$
 Loza: $4 \times 4 = 16$
 - * Soporteria.
 Con travesaños de 2.5 m: 99 m
 Con travesaños de 1.5 m: 23 m
 Distancia entre postes: 4 m.
 - * Nave de secadores.
 Area: 30×10
 Bardas: $(2 \times 10 + 2 \times 10) \times 4.5 = 360 \text{ m}^2$
 Techumbre: $30 \times 10 = 300 \text{ m}^2$
 - * Contenedores de derrames.
 FA-2 volumen a contener: 265 m^3
 barda: $(14 \times 2 + 13.5 \times 2) \times 1.5 = 80 \text{ m}^2$
 TOTAL
 Bardas: 59 m^2
 Loza: 56 m^2
 techumbre 300 m^2
 soporteria 178 m
 pavimento $3,500 \text{ m}^2$
- F) ZONA DE SERVICIOS.
 Area: 26×50
 pavimento: $1,300 \text{ m}^2$

ALLA CICLONICA.

Con el objeto de cercar toda la planta.
 $150 \times 2 + 100 \times 2 - (50 + 20 + 23 + 52 + 35) = 220 \text{ m}^2$.

TABLE XIV. ESPECIFICACION DE OBRA CIVIL.

	Bardas	Loza	Tech.	Paviment.	Soport.	Malla.
A	900	-	2,275	-	-	-
B	980	2,000	-	-	-	-
C	245	300	-	-	-	-
D	-	-	-	6,600	-	-
E	594	56	300	3,500	178	-
-	-	-	-	1,300	-	-
<hr/>						
	2,719m ²	2,356m ²	2,575m ²	11,400m ²	178m	330m

IV.- PERSONAL REQUERIDO.

4.1 Mano de obra directa.

La mano de obra directa se estima de acuerdo a las operaciones y procesos unitarios manifestados en el diagrama de bloques.

Dos tipos de personas representan la mano de obra directa estos pueden ser operadores y ayudantes generales. Se distinguen en la mayor experiencia y conocimientos en favor del operador, evidentemente el operador goza de mayor sueldo.

En virtud de que la planta trabaja los 24 horas del día durante los 365 días por año (el paro por 18.25 días no implica descanso de turnos) se requieren de 3 turnos para cubrir el día y un turno adicional para cubrir los descansos de los tres turnos anteriores, en consecuencia se necesitan cuatro turnos.

Personal requerido por operaciones.

A) Almacenamiento de reactivos.

Para maniobras de descarga de materias primas y supervisión de condiciones de almacenamiento se necesitan un operador y dos ayudantes generales por tres turnos, puestos que los horarios de recepción de materias primas solo son horarios matutino y vespertino y el tercer turno cubre la supervisión nocturna.

Total: 3 Operadores

6 Ayudantes generales

B) Preparación del catalizador.

Se requiere una persona por turno que revise la operación, así como niveles, alarmas, inventarios mínimos de sustratos para la operación, apertura y cierre de válvulas manuales, así como el correcto funcionamiento del refrigerante en la unidad de preparación del catalizador. Total: 4 operadores.

C) Disolución de hula en ciclohexano.

El mismo personal que realiza la preparación de catalizador puede realizar esta actividad, puesto que solo requiere el control de las condiciones de operación.

D) Reacción de hidrogenación.

Este proceso unitario es peligroso por la participación que en el realiza el hidrogeno, se procurará tener al reactor equipado con instrumentación completa. Aún así, se requiere de un operador y un ayudante general por reactor y por turno para garantizar la asistencia necesaria al reactor. Total: 8 operadores
6 ayudantes generales

E) Concentración de hule.

El mismo personal de hidrogenación revisará también la operación de flash.

F) Coagulación y filtración.

Para ambas operaciones se requiere de un operador y un ayudante general por turno. Total: 4 operadores.
4 ayudantes generales

G) Destilación por arrastre.

Para esta operación serán necesarios un operador y un ayudante general por turno. Total: 4 operadores.
4 ayudantes generales.

H) Purificación de solvente.

Esta operación la realiza el mismo personal que lleva a cabo la operación de destilación por arrastre de vapor.

I) Secado.

La operación de secado se lleva a cabo en tres equipos distintos, el tipo de operación requiere supervisión, trabajo activo de operadores y ayudantes generales debido a que se tiene contacto directo manual con el producto. Se necesitarán 1 operador por turno y dos ayudantes generales por secador y por turno.

Total: 4 operadores.
24 ayudantes generales.

J) Prensado, embalado, y almacén de producto terminado.

Se requieren dos personas que empaquen el hule hidrogenado seco por turno. Total 2 ayudantes generales.

TABLA XV. MANO DE OBRA DIRECTA.

Operación	Operador	Ayud
A	3	6
B	4	0
C	0	0
D	3	3
E	0	0
F	4	4
G	4	4
H	0	0
I	4	24
J	0	8
	---	---
total	27	54
TOTAL :	81 PERSONAS.	

4.2 Mano de obra indirecta.

La siguiente Tabla XV muestra el personal requerido:

TABLA XVI. MANO DE OBRA INDIRECTA.

*Desempeño	No.
Almacenista	1
Ayudante de almacén	1
Jefe de turno	3
Químico	3
Ayudante de químico.	3
Técnico mecánico eléctrico	1
Ayudante de técnico	1

Solo se contrata a un técnico mecánico electricista y un ayudante, en virtud de que el equipo solo falla irregularmente en espacio de tiempo a menudo prolongado.

El químico realiza pruebas de control de calidad, de aceptación de embarques de materias primas y producto terminado.

4.3 Personal administrativo y de ventas.

El personal administrativo requerido es el siguiente:

TABLA XVII. PERSONAL ADMINISTRATIVO Y DE VENTAS.

* Desempeño	No.
Gerente	1
Secretaria del gerente	1
Superintendente	1
Contador	1
Ayudante de contador	1
Secretaria de contador	1
Policías	3
Mozo	1
Chofer	1

El personal de ventas requerido es:

Gerente de ventas:	1
Secretaria de gerente.	1

V.- ESTUDIO ECONOMICO.

En la sociedad industrial actual, un proyecto se realiza solamente cuando la evaluación económica que la fundamenta ofrece por lo menos el límite mínimo de ganancia fijado como norma por la empresa. Un proyecto requiere de recursos económicos para su planeamiento, pero cuando un proyecto activo se alarga con el tiempo resulta ser más costoso por las horas-hombre que implica. Es

necesario entonces, que los proyectos no viables sean identificados rápidamente para evitar que se dediquen recursos innecesarios en su estudio. Con este criterio en mente, se hizo un análisis económico del proyecto de la planta productiva de hule sintético hidrogenado.

La inflación es un fenómeno económico que ha afectado la marcha de las empresas en México. Uno de sus efectos en la actualidad es la imposibilidad de predecir su magnitud con un margen aceptable de confiabilidad.

Otro de los parámetros importantes en proyectos como el que se presenta aquí, es el tiempo, que es el que obliga a incluir a la inflación en la estimación económica. Pero, a efecto de no caer en un discusión acerca de los pronósticos de la inflación en el futuro, todos los datos que aparecen en el estudio económico están expresados en dólares U.S.

Las siguientes son algunas de las razones que soportan a la determinación anterior:

- a) Los fabricantes de bienes de capital para la industria química son en su mayoría empresas de capital extranjero, que basan su política comercial (precios de venta) en lineamientos generales marcados en Estados Unidos.
- b) La moneda de transacción para los equipos no fabricados en México es el dólar U.S.
- c) La economía nacional tiene una política actual de ajuste constante (deslizamiento), en la que se tiene como moneda de referencia el dólar U.S.
- d) El dólar U.S., padece en si un proceso inflacionario, pero que puede ser determinado en mayor precisión.

5.1.0 Plan global de inversión.

A.- Inversiones fijas.

El costo de capital o capital fijo, de una planta química es el precio de sus instalaciones. Dicho en otras palabras, es el precio que debería ser pagado si una planta de procesamiento pudiera ser comprada.

Para la estimación del costo de capital, el diagrama de flujo del proceso es indispensable. El precio de compra de los equipos representados en el diagrama de flujo no representa el costo de capital de la planta de proceso. El proceso, aparte del equipo individual, requiere de tubería, instrumentación, estaciones de servicios, sistemas de almacenamiento y otros conceptos más. En seguida se estiman los precios que componen las inversiones fijas.

A-1 Terreno.

La superficie del lote para la construcción de la planta es de 15,500 m². El costo del terreno en Salamanca Edo. Gto. en donde se localizará la planta es \$10 U.S./ m² (\$30,000 M.N. m²). El precio total del predio es:

$$\$155,000 \text{ U.S.} = \$155 \text{ M}$$

A-2 Edificios y construcciones.

Conforme a lo estimado en 4.5 Especificación de obra civil, se requiere construir:

(m ²)	Bardas	Loza	Tech.	Paviment.	Soport.	Malla.
	2,719	2,356	2,575	11,400	178	330

El costo unitario por metro cuadrado, incluyendo materiales es:

Bardas	Loza	Tech.	Paviment.	Soport.	Malla.
\$3.0	\$17.0	\$20.0	\$25.0	\$20.0	\$4.0
TOTAL: \$389.5 M.					
En dólares U.S.					

A-3 Maquinaria y equipo a precio de adquisición.

En seguida se muestra la lista de equipo y su característica de diseño de acuerdo con el diagrama de proceso y el balance de materia.

Lista de equipo.

FA-1 Tanque de almacenamiento de hidrógeno.	V=265 m ³ .
FA-2 Tanque de ciclohexano.	V=90.5 m ³ .
FA-3 Disolvedor.	V=45 m ³ .
FA-4 Tanque de flasheo.	V=45 m ³ .
FA-5 Tanque de flasheo.	V=150 m ³ .
FA-6 Blend.	V=22.5 m ³ .
FA-7 Coagulador. F=5 ton/hr	V=19.35 m ³ .
FA-8 Tanque de reflujo de DA-1. (4.3 m ³ /hr)	V=19 m ³ .
FA-9 Tanque de reflujo de DA-2.	V=20 m ³ .
FA-10 Tanque de migajón. (8.54 ton/hr)	V=38.43 m ³ .
S-1 Exprimidor. (8.54 ton/m ³)	V=3 m ³ .
S-2 Secador con vapor. (0.68 m ³ /hr)	V=2.7 m ³ .
S-3 Secador con aire. (0.6 m ³ /hr)	-
EA-1 Precalentador de carga al reactor.	-
EA-2 Condensador de ciclohexano.	-
EA-3 Condensador de ciclohexano.	-
EA-4 Condensador de DA-1.	-
EA-5 Condensador de DA-2.	-
EA-6 Rehervidor de DA-2	-

La ecuación de los seis decimos para los recipientes es:

$$S_2 = S_1 * (V_2/V_1)^{0.6}$$

En donde V1 y S1 es el volumen y costo del recipiente de referencia y V2 y S2 son el volumen y costo del recipiente que se desea estimar. Se sabe que el costo actual para un recipiente de volumen 55m³ es de \$20,800 U.S. Son estos los datos de referencia. Los costos para el resto de los recipientes se muestra a continuación:

Costo de equipo.

FA-1 Tanque de almacenamiento de hidrógeno.	\$50,000
FA-2 Tanque de ciclohexano.	\$53,620
FA-3 Disolvedor.	\$27,370
FA-4 Tanque de flasheo.	\$18,000
FA-5 Tanque de flasheo.	\$18,000
FA-6 Blend.	\$37,060
FA-7 Coagulador. F=5 ton/hr	\$11,870
FA-8 Tanque de reflujo de DA-1. (4.3 m ³ /hr)	\$10,730
FA-9 Tanque de reflujo de DA-2.	\$10,730
FA-10 Tanque de nigajón. (8.54 ton/hr)	\$11,060
TOTAL:	\$284,000

El costo aproximado del conjunto de cambiadores de calor de tubos y coraza es de \$78,000 (Un cambiador de calor cuesta \$13,000).

EA-1 Pre calentador de carga al reactor.	13,000
EA-2 Condensador de ciclohexano.	"
EA-3 Condensador de ciclohexano.	"
EA-4 Condensador de DA-1.	"
EA-5 Condensador de DA-2.	"
EA-6 Rehervidor de DA-2	"
TOTAL:	\$78,000 U.S.

El costo total del conjunto de sacadores es: \$100,000

El costo de ambos reactores es: \$350,000

El costo unitario aproximado de las columnas de destilación es \$56,000. El costo de ambas será: \$112,000

El costo del compresor de hidrógeno es: \$270,000

Resumen:

Recipientes:	\$284 M
Columnas	\$212 M
Cambiadores	\$ 78 M
Secadores	\$100 M
Reactores	\$350 M
Compresor	\$270 M
TOTAL:	\$1,294 M

A-4 Costo de instalación.

El costo de instalación se considera comúnmente el 5% del costo total del equipo.

$$A-4 = (\$1,294 \text{ M}) \times 0.05 = 64.7 \text{ M}$$

$$A-4 = 64.7 \text{ M}$$

A-5 Equipo rodante.

Los autocarros son para el uso del gerente y el superintendente.

El equipo rodante necesario es:

Equipo	Costo
1 Montacarga (2 ton)	\$11,000
1 Camioneta Ford	\$16,000
2 Autos Ford Topaz	\$26,000
TOTAL: 53 M	

A-6 Mobiliario y equipo de oficina.

Concepto	Costo
Escritorios, sillas, sala	\$ 4,000
Computadoras, maquinas de escribir.	\$ 7,000
Equipo de laboratorio.	\$16,000
TOTAL: \$27 M	

A-7 Ingenieria de detalle.

Representa el 5% del costo del equipo.

$$A-7 = (\$1,294 \text{ M}) * 0.05 = 64.7 \text{ M}$$

$$A-7 = 64.7 \text{ M}$$

A-8 Tecnologia.

Aún cuando el proyecto pretende desarrollar una tecnologia de proceso independiente, como es este caso, seria riesgoso no incluir estos costos en el estudio. En los casos en que es necesario comprar una tecnologia, los cargos por el pago de los derechos de uso están basados en las entradas por venta y pueden representar hasta un total del 5% del costo del equipo.

$$A-8 = (\$1,294 \text{ M}) * 0.05 = 64.7 \text{ M}$$

$$A-8 = 64.7 \text{ M}$$

RESUMEN:

A-1 - \$	155.0 M
A-2 - \$	389.5 M
A-3 - \$	1,294.0 M
A-4 - \$	64.7 M
A-5 - \$	53.0 M
A-6 - \$	27.0 M
A-7 - \$	64.7 M
A-8 - \$	64.7 M
TOTAL: \$	2,112.6 M

B.- Costo de organización.

B-1 Estudios de factibilidad.

Es aproximadamente el 2% de la inversión total de la planta.

B-2 Constitución de la empresa.

Se paga a la notaria el 2% de la inversión total al establecerse la empresa como sociedad anonima.

Considerando que B-1 - B-2 es el 4% de la inversión total (A+B-C+D) entonces: $B = 0.04 * (A+C+D) / 0.96$

$$B = 138.3, \text{ entonces } B-1 = B-2 = \$ 69.1 \text{ M}$$

C.- Capital de trabajo.

Se tendrá en inventario la materia prima para producir un mes. También se considera un mes de gastos de producción.

B-6 Compra de materia prima: \$ 8,855 M/Año

C-22 Gastos de producción: \$ 1,451.6 M/Año

\$ 8,855.0 M / (12 * 0.95) = \$ 776.8 M

\$ 1,451.6 M / (12 * 0.95) = \$ 127.3 M

TOTAL \$ 904.1 M
C = \$ 904.1 M

D.- Imprevistos.

Por definición es el 10% del capital de trabajo más inversiones fijas.

D = 0.1 * (A + C)

D = 0.1 * (2,112.6 + 904.1) = \$ 301.7 M

D = \$ 301.7 M

INVERSION TOTAL:

A: \$ 2,112.6 M

B: \$ 138.3 M

C: \$ 904.1 M

D: \$ 301.7 M

TOTAL: \$ 3,456.7 M

VI.- ESTUDIO ECONOMICO.

5.1.0 Plan global de inversión.

Renglón de inversión.
 Planta: Hidrogenadora de hules sintéticos.
 Fecha: 1 de Enero de 1991

	Costo (U.S.D.)	%
A	INVERSIONES FIJAS	
1.-Terreno.	\$ 155.0 M	4.5
2.-Edificios y construcciones.	\$ 389.5 M	11.2
3.-Maquinaria y equipo industrial.	\$1,294.0 M	37.5
4.-Costo de instalación.	\$ 64.7 M	1.8
5.-Equipo rodante.	\$ 53.0 M	1.6
6.-Mobiliario y equipo de oficina.	\$ 27.0 M	0.8
7.-Ingeniería de detalle.	\$ 64.7 M	1.8
8.-Tecnología.	\$ 64.7 M	1.8
	TOTAL:	\$ 2,112.6 M 61.1
B	COSTO DE ORGANIZACION.	
1.-Estudio de factibilidad.	\$ 69.1 M	2.0
2.-Constitución de la empresa.	\$ 69.1 M	2.0
	TOTAL:	\$ 138.3 M 4.0
C	CAPITAL DE TRABAJO.	
	TOTAL:	\$ 904.1 M 26.2
D	IMPREVISTOS	
	TOTAL:	\$ 301.7 M 8.7
	INVERSION TOTAL	\$ 3,456.7 M 100%

5.2.0 Costo de producción.

El capital fijo no es la única inversión que un empresario debe realizar para hacer funcionar una planta química, aparte del capital invertido en el diseño, construcción e instalación de la planta, se requieren de otros gastos para iniciar la producción. El conjunto de estos gastos recibe el nombre de costos de manufactura ó costos de producción.

Los costos de producción, si bien son particulares a cada proceso industrial, conservan un lineamiento general que ha sido investigado y discutido por muchos autores.

El total de la inversión de capital, consiste en la cantidad de dinero que deben proporcionar los inversionistas. El capital total se compone del capital fijo y el capital de trabajo.

- a) Capital fijo. El capital fijo ó costo de capital discutido anteriormente, es financiamiento inmóvil porque una vez que se ha gastado dinero en el, no puede ser convertido rápidamente otra vez en efectivo ó en algún otro bien.
- b) Capital de trabajo. Es el capital que se debe invertir antes de que un producto pueda ser vendido. Teóricamente, este capital no se ha perdido y puede ser recuperado al momento de cerrar la planta. Generalmente el valor del capital de trabajo es aproximadamente el valor de los inventarios de un mes de materias primas y de producto terminado.

Los siguientes son los aspectos que comprende los costos de producción (menos A.- Ingresos totales).

B.- Costo de lo producido y vendido.

INVENTARIO INICIAL.

B-1 Materias primas.

Un mes de almacén de materias primas.

Hule sintético: 14.42 Ton/Día = 438.6 Ton/Mes

Hidrógeno: 564Kg/Día = 17,155.0 Kg/Mes

El ciclohexano es el solvente de la reacción, se purifica y se recircula. Cada mes se renueva el ciclohexano y se cambia por ciclohexano nuevo.

Ciclohexano: 212 m³/Día = 212 m³/Mes

Costos:

Hule sintético	\$ 1,500 Ton	\$ 657,900
Hidrógeno	\$ 3.83 Kg	\$ 65,704
Ciclohexano	\$ 223 m ³ .	\$ 47,276

El costo de las materias primas por mes es:

\$ 770.9 M

B-2 Empaques.

En virtud de que el producto terminado es un cubo de hule

hidrogenado de 40*40*40 cm este se envuelve en polietileno, por mes se necesita envolver 7,615 paquetes de hule. El costo de cada envoltura es de \$0.5 U.S. El costo del empaque es en consecuencia: \$ 3.8 M

B-3 Producto en proceso.

El proceso dura dos días, en un día se hidrogena el hule que habrá de purificarse de ciclohexano y agua al día siguiente. El costo del ciclohexano no se considera en virtud de que esta contemplado en el costo de las materias primas por mes (B-1). Las materias primas en proceso son:

Hule sintético $14.42 * 2 = 28.8$ Ton
 Hidrógeno $564 * 2 = 1,128.0$ Ton

Costos:

Hule sintético \$ 1,500 / Ton 43,260
 Hidrógeno \$ 3.83 / Kg 4,320
 TOTAL: \$ 47,580

El costo total es: \$ 47.6 M

B-4 Producto terminado en bodega.

Su valor es el correspondiente a la materia prima para un mes (B-1) más los empaques para un mes (B-2).

$$B-3 = B-1 + B-2$$

B-1 \$770.9 M

B-2 \$ 3.8 M

 B-3 = \$ 774.7 M

B-5 SUMA INVENTARIO INICIAL.

B-1 \$ 770.9 M

B-2 \$ 3.8 M

B-3 \$ 47.6 M

B-4 \$ 774.7 M

 B-5 \$ 1,597.0 M

B-6 Compra de materia prima para un año de trabajo.

Hule sintético 5,000 Ton

Hidrógeno $564 \text{ Kg/Día} = 17,155 \text{ Kg/Mes} = 205,860 \text{ Kg/Año}$

Ciclohexano $212 \text{ m}^3/\text{mes} = 2,544.0 \text{ m}^3/\text{Año}$

B-6 = $5,000 \text{ Ton} * \$ 1,500/\text{Ton} = \$ 7,500 \text{ M}$

$205,860 \text{ Kg} * \$ 3.83/\text{Kg} = \$ 788 \text{ M}$

$2,544 \text{ m}^3 * \$/\text{m}^3 = \$ 657 \text{ M}$

 \$ 8,855.0 M

TOTAL \$ 8,855.0 M

B-7 Bienes disponibles.

Corresponde al costo de empaques, materia prima para un año, materia prima en proceso, producto terminado en bodega.

$$B-7 = B-5 + B-6$$

B-5 \$ 1,597.0 M

B-6 \$ 8,855.0 M

B-7 \$10,452.0 M

INVENTARIO FINAL

Al terminar el primer año de producción se deberá tener el mismo inventario que con el que se inició el año, el inventario no cambia.

B-8 Materias primas \$ 770.9 M

B-9 Empaques \$ 3.8 M

B-10 Producto en proceso \$ 47.6 M

B-11 Producto terminado \$ 774.7 M

B-12 SUMA DE INVENTARIO FINAL \$1,597.0 M

CONSUMOS.

Por definición, los consumos son los bienes disponibles menos el inventario final, y como el inventario final es el mismo que el inicial, equivale a la compra de materia prima para un año.

$$\text{CONSUMOS} = B-7 - B-12$$

$$10,452.0 - 1,597.0 = \$ 8,855.0 \text{ M}$$

C.- Gastos de producción.

Estos gastos entran directa y físicamente en los costos de producción, ellos son:

C-13 Mano de obra directa mas prestaciones.

La mano de obra directa requerida para el proceso estimada en la sección 5.1 Mano de obra directa es:

Operadores: 27

Ayudantes generales: 48

La empresa debe cubrir un porcentaje adicional de los sueldos que se pagan por prestaciones:

4% impuesto.

32% INFONAVIT, IMSS, etc.

36% de prestaciones legales.

El salario mínimo vigente en México es \$10,500 M.N./Día = \$3.5 U.S./Día los sueldos a la mano de obra directa anual son:

Desempeño:	No.	S.M.	IMPS.	D/AÑO	TOTAL (\$ M)
Operador	27	1.5	1.36	365	70.4
Ayudante gral.	54	1.0	1.36	365	93.4
TOTAL = \$163.8 M					

Donde:

No. = Numero de trabajadores.

S.M. = Número de salarios mínimos de sueldo.

IMPS. = Impuestos que se deben cubrir por prestaciones

legales.

D/AÑO = Dias por año que se pagan de salario.

C-13 = \$163.8 M

C-14 Mano de obra indirecta más prestaciones.

De acuerdo con el personal requerido estimado en 5.2 tenemos:

Desempeño	No.	S.M.	IMPS.	D/AÑO	TOTAL
Almacenista	1	1.5	1.36	365	2.6
Ayud. de almac.	1	1	1.36	365	1.7
Jefe de turno	3	5	1.36	365	26.1
Químico	3	5	1.36	365	26.1
Ayud. químico	3	1.5	1.36	365	7.8
Técnico	1	3	1.36	365	5.2
Ayud. técn.	1	1	1.36	365	1.7

					\$71.2 M

C-14 = \$71.2 M

C-15 Depreciación del capital fijo de la planta.

La depreciación es un concepto económico que ha sido interpretado en varias formas. Desde el punto de vista de la ingeniería química, la depreciación es un costo de producción. Otra definición, igualmente válida empleada por los directores financieros, es la de dispensa de impuestos. Este último concepto define por completo a la depreciación, porque su interpretación es la de retorno de capital directamente al inversionista sin ser afectado por los impuestos.

Por otra parte, el gobierno solo permite recuperar como depreciación a la inversión del capital fijo, recuperación que debe ser espaciada por un periodo determinado de tiempo. Tradicionalmente, el periodo de tiempo para espaciar la depreciación es de 10 años.

Se considerarán los siguientes índices de depreciación.

Activo fijo.

A-1 Terreno.	0%
A-2 Edificios y construcciones.	5%
A-3 Maquinaria y equipo.	10%
A-5 Equipo rodante.	20%
A-6 Mobiliario y equipo de oficina.	20%

Activo diferido.

A-4 Instalacion de equipo.	20%
A-7 Ingeniería de detalle.	20%
A-8 Tecnología.	5%

De acuerdo con los costos obtenidos en el apartado 5.1.0 Plan global de inversión, la depreciación será.

	Costo	Deprec.	Total
Activo fijo			
A-1 - \$	155.0 M	0.00	0.0
A-2 - \$	389.5 M	0.05	19.5
A-3 - \$	1,294.0 M	0.10	129.5
A-5 - \$	53.0 M	0.20	10.6
A-6 - \$	27.0 M	0.20	5.4
	-----		-----
	\$ 1,918.5 M		\$ 165.0 M
Activo diferido.			
A-4 - \$	64.7 M	0.20	12.9
A-7 - \$	64.7 M	0.20	12.9
A-8 - \$	64.7 M	0.05	3.2
	-----		-----
	\$ 194.1 M		\$ 29.0 M

Depreciacion:

Activo fijo:	\$165.0 M
Activo diferido:	\$ 29.0 M
TOTAL:	\$194.0 M
C-15 = \$	194.0 M

C-16 Reparación y mantenimiento.

El presupuesto de mantenimiento para una planta bien diseñada y construida, que son algunos de los objetivos del proyecto, es proporcional a las dimensiones, capacidad y complejidad del proceso.

En términos generales estos gastos son relativamente altos el 5% del activo fijo calculado en C-15 refleja el valor del costo de mantenimiento.

Activo fijo:	\$1,918.5 M
C-16 =	1,918.5 * 0.05 = 95.9
C-16 = \$	95.9 M

C-17 Energía y servicios.

La literatura reporta que las características de los servicios auxiliares son:

Energía eléctrica:	530 KWh/Ton hule	2,650,000 KWh
Vapor:	5.5 Ton/Ton hule	27,500 Ton
Agua de enfriamiento:	40 Ton/Ton hule	200,000 Ton
Tratamiento de efluentes:	40 Ton/Ton hule	200,000 Ton

Los costos unitarios de los servicios auxiliares son:

\$0.022 KWh	\$ 58.3 M
\$7.0 Ton de vapor	\$ 192.5 M
\$1.0 Ton AE	\$ 200.0 M
\$0.11 Trat. efluentes.	\$ 22.0 M

El costo de los servicios auxiliares es:

C-17 = \$ 472.8 M

C-18 Seguro de la planta.

La planta requiere de volúmenes considerables de hidrógeno, cuyo manejo y almacenamiento es riesgoso, por ello el seguro de la planta se eleva hasta 4% del activo fijo.

Activo fijo: \$1,918.5 M

C-18 = 1,918.5 * 0.04 = 76.7

C-18 = \$ 76.7 M

C-19 Repuestos y accesorios.

Los gastos de este renglón se refieren a materiales como cartas de registro de instrumentos, lubricantes especiales, accesorios para muestreo y otros más que no están considerados como de mantenimiento, se considerará como el 2% del costo del equipo y su instalación.

A-3 - \$1,294.0 M

A-4 - \$ 64.7 M

\$1,358.7 M * 0.02 = 27.2

C-19 = \$27.2 M

C-20 Alquileres.

No hay alquileres.

RESUMEN GASTOS DE PRODUCCION.

	\$ M
13.- Mano de obra directa.	163.8
14.- Mano de obra indirecta.	71.2
15.- Depreciación del capital fijo.	194.0
16.- Reparación y mantenimiento.	95.9
17.- Energía.	472.8
18.- Seguro de planta.	76.7
19.- Repuestos y accesorios.	27.2
20.- Alquileres.	0.0
21.- Otros.	0.0

22.- Suma (Valor de C)	\$ 1,101.6 M

D.- GASTOS DE ADMINISTRACION.

D-23 Sueldos más prestaciones.

De acuerdo con el capítulo 5.3 Personal administrativo y de ventas, el personal requerido y sus sueldos más prestaciones como se ha discutido en las secciones C-13 y C-14 es el siguiente.

Desempeño:	No.	S.M.	IMPS.	D/AÑO	TOTAL (\$ M)
Gerente	1	12	1.36	365	20.8
Secret. geren.	1	2.5	1.36	365	4.3
Superintendente	1	7	1.36	365	12.2
Contador	1	5	1.36	365	8.7
Secret. cont.	1	2	1.36	365	3.5
Ayud. cont.	1	1.5	1.36	365	2.6
Policías.	3	1	1.36	365	5.7
Chofer.	1	2	1.36	365	3.5
Mozo.	1	1	1.36	365	1.7

Donde:

No. = Numero de trabajadores.

S.M. = Número de salarios mínimos de sueldo.

IMPS. = Impuestos que se deben cubrir por prestaciones legales.

D/Año = Días por año que se pagan de salario.

TOTAL= \$62.5 M

D-23 = \$62.5 M

D-24 Gastos de oficina.

Contempla gastos de papelería, artículos de escritorio etc. Aproximadamente \$117 U.S. por mes.

D-24 = \$ 1.4 M por año.

D-25 (Valor de D) Gastos de administración.

D-25 = 62.5 - 1.4 = 61.1

D-25 = \$61.1 M

E.- Gastos de venta y distribución.

E-26 Sueldos más prestaciones.

El personal requerido y sus sueldos contemplando las prestaciones de ley, son:

Desempeño:	No.	S.M.	IMPS.	D/AÑO	TOTAL (\$ M)
Gerente de ventas	1	9	1.36	365	15.6
Secretaria.	1	2	1.36	365	3.5

TOTAL: \$19.1 M

E-27 Comisiones.

No se vende por comisión.

E-27 = \$0.0 M

E-28 Total de gastos por venta y distribución.

E-26 \$19.1 M

E-27 \$ 0.0 M

E-28 \$19.1 M

F.- Gastos de financiamiento.

El financiamiento es el 25% del plan global de inversión.

Inversión total: \$ 3,456.7 M

Costo Financiero = \$ 3,456.7 M * 0.25 = \$ 864.2 M

El interés bancario vigente es 35% anual

\$ 864.2 M * 0.35 = 302.5

F = \$ 302.5 M

G.- Costos totales de manufactura.

B	\$ 8,855.0 M
C	\$ 1,101.6 M
D	\$ 63.9 M
E	\$ 19.1 M
F	\$ 302.5 M

G	\$10,342.1 M

A.- Precio de venta del HPB.

El precio de venta del HPB que se puede establecer en este punto del análisis, se estimó por medio de los costos totales de manufactura y de la suposición de la obtención de unas ganancias netas razonables. Las utilidades o ganancias netas razonables después de impuestos se estimó por medio de los costos totales de manufactura y de los impuestos correspondientes. De esta manera, como la inversión total de capital (A) es la inversión inicial del proyecto, las utilidades netas anuales después de impuestos se toman como el retorno de capital.

Fijando una tasa anual de retorno de capital, se fijaron las ganancias. En contabilidad, se emplean varios métodos para definir la tasa de retorno, y el que se empleó en este trabajo es el recomendado por Holland⁽³²⁾, según el cual la tasa de retorno o velocidad de recuperación (i), se calcula de acuerdo a:

$$i = (J - C-15)/A * 100$$

donde (J) representa a las utilidades netas después de impuesto, C-15 es el costo de depreciación y A es la inversión total.

En México, tratándose de proyectos que implican una inversión considerable, como es el caso del HPB, se acostumbra establecer una velocidad de recuperación de capital en un plazo de cinco años máximo. Por lo tanto, la tasa de retorno debe ser de 20% de la inversión total inicial (A).

Las ganancias que esta tasa de retorno implica son las siguientes:

$$i = (J' + 194.0) / 3,456.7 * 100 = 20$$

$$J' = \$ 497.3 M$$

La utilidad neta anual (H') antes de impuestos es:
 $H' = J' + I'$ Donde (I') son los impuestos.

Los impuestos están estimados por:

35% de Impuesto sobre la renta
10% de Reparto de utilidades.

$$I' = H' * 0.45$$

En consecuencia:

$$H' = J' + 0.45 * H' \text{ es decir: } H' = J' / 0.55$$

Por lo tanto:

$$H' = \$ 904.2 \text{ M}$$

$$I' = \$ 406.9 \text{ M}$$

$$J' = \$ 497.3 \text{ M}$$

Los ingresos totales por venta (A) son la suma de los costos totales de manufactura (G) y la utilidad neta antes de impuestos (H).

$$A' = G + H'$$

$$A' = 904.2 + 10,342.1$$

$$A = \$ 11,246.3 \text{ M}$$

Estos ingresos corresponden a las 5,000 toneladas de HPB producidas, representado un precio unitario de \$2.25 que se cerrará a \$ 2.30 U.S.D./Kg.

5.2 COSTO DE PRODUCCION.

	SM	%
A		
INGRESOS TOTALES		
VENTAS BRUTAS	11,500.0	100.0
B		
COSTO DE LO PRODUCIDO Y VENDIDO.		
INVENTARIO INICIAL.		
1.- Materias primas.	770.9	6.70
2.- Empaques.	3.8	0.03
3.- Productos en proceso.	47.6	0.41
4.- Producto terminado.	774.7	6.74
5.- Suma Inventario Inicial.	1,597.0	13.89
6.- Materia prima para un año.	8,855.0	77.00
7.- Bienes disponibles.	10,452.0	90.89
INVENTARIO FINAL.		
8.- Materias primas.	770.9	6.70
9.- Empaques.	3.8	0.03
10.- Productos en proceso.	47.6	0.41
11.- Producto terminado.	774.7	6.74
12.- Suma Inventario Final.	1,597.0	13.89
CONSUMOS:		
Bienes disponibles - inventario final.		
VALOR DE B	8,855.0	77.00
C		
GASTOS DE PRODUCCION.		
13.- Mano de obra directa.	163.8	1.42
14.- Mano de obra indirecta.	71.2	0.62
15.- Depreciación de capital fijo.	194.0	1.67
16.- Reparación y mantenimiento.	95.9	0.83
17.- Energía y servicios.	472.8	4.11
18.- Seguro de planta.	76.7	0.67
19.- Repuestos y accesorios.	27.2	0.24
20.- Alquileres.	0.0	0.0
21.- Otros.	0.0	0.0
22.- Suma (VALOR DE C)	1,101.6	9.58

D	GASTOS ADMINISTRATIVOS.		
	23.- Sueldos más prestaciones.	62.5	0.54
	24.- Gastos de oficina.	1.4	0.01
	25.- Suma (VALOR DE D).	63.9	0.55
E	GASTOS DE VENTA Y DISTRIBUCION.		
	26.- Sueldos más prestaciones.	19.1	0.17
	27.- Comisiones.	0.0	0.0
	28.- Suma (VALOR DE E).	19.1	0.17
F	GASTOS FINANCIEROS.	302.5	2.63
G	COSTOS TOTALES POR MANUFACTURA.	10,342.1	89.93
H	UTILIDAD ANTES DE IMPUESTOS.	1,157.9	10.07
I	IMPUESTOS.	521.1	4.53
J	UTILIDAD NETA DESPUES DE IMPUESTOS.	636.8	5.54

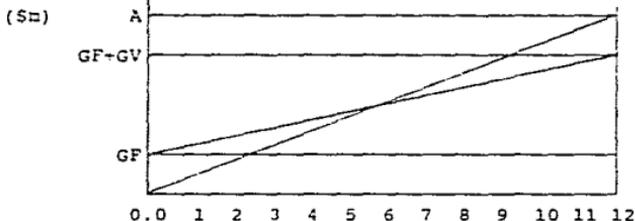
5.3 Punto de equilibrio.

El punto de equilibrio se alcanza en un tiempo tal, en que debido a los gastos fijos, no hay pérdida ni ganancia. Si no se alcanza el punto de equilibrio en el tiempo establecido, habrá pérdidas puesto que los gastos fijos superan al valor de los producidos. Cuando el tiempo de producción supera al punto de equilibrio, se tendrán ganancias.

GASTOS FIJOS \$M		GASTOS VARIABLES \$M	
C-13	163.8	B	8,855.0
C-14	71.2	C-16	95.9
C-15	194.0	C-17	472.8
C-18	76.7	C-19	27.2
D-23	62.5	E-27	0.0
D-24	1.4	H	406.9
E-26	19.1		
F	302.5		
-----		-----	
GF=	891.2	GV=	5,857.8
A= 11,500 (ingresos por ventas)			

GF Gastos fijos
GV Gastos variables

Los gastos fijos no tienen influencia en los gastos de producción, los gastos fijos se deben cubrir para que haya ganancia. Los gastos variables son directamente proporcionales a la producción.



Para estimar el punto de equilibrio, se determina el valor en el eje XX' (tiempo en meses) para el cual se intersectan las líneas. Estas líneas están definidas por los puntos:

línea (1): A(0,0) y B(12, 11 500)
línea (2): C(0,891.2) y D(12, 10 749)

Las ecuaciones de estas rectas en base a los puntos anteriores son:

$$y_1 = 958.33 x_1$$

$$y_2 = 821.48 x_2 + 891.2$$

Resolviendo ambas ecuaciones: para $y_1 = y_2$ y $x_1 = x_2$:

$x = 6.5$ meses y $y = \$6,240.9M$

El punto de equilibrio es en consecuencia: PE = 6.5 meses.

5.4 Balances.

La evaluación de los costos de producción es una actividad normal y periódica en la administración de las empresas. La herramienta de trabajo que utilizan los contadores es "el Estado de Pérdidas y Ganancias", que forma parte de los Estados Financieros de la empresa.

Es de esperarse entonces, que los costos de producción del proyecto sean reflejados en un Estado de Pérdidas y Ganancia elemental, como el que se usa en la contabilidad básica. Por tal motivo a este documento se le llamó simplemente "Hoja de Balance".

A pesar de su sencillez la Hoja de Balance es muy adecuada para definir la mayoría de las alternativas de ingeniería, además de ser una herramienta valiosa para procedimientos de contabilidad de más alto nivel.

Los criterios usados en la elaboración de la hoja de balance son los recomendados por Ulrich⁽²⁷⁾.

HOJA DE BALANCE 1991.

Capacidad: 5,000 Ton/Año.
Capital Fijo: 2,112.6
Inversión total: 3,456.7

COSTO	\$ M	S/Kg
Gastos directos de manufactura.		
Materias primas.	8,855.0	1.7710
Mano de obra directa.	163.8	0.0328
Mano de obra indirecta.	71.2	0.0142
Reparación y mantenimiento.	95.9	0.0328
Energía y servicios.	472.8	0.0946
Repuestos y accesorios.	27.2	0.0054
Total de directos.	9,685.9	1.9372
Gastos indirectos de manufactura.		
Seguro de planta	76.7	0.0153
Gastos financieros.	302.5	0.0605
Total de indirectos.	379.2	0.0758
TOTAL DE GASTOS DE MANUFACTURA.	10,065.1	2.0130
Depreciación		194.0 0.0388
Gastos generales.		
Gastos administrativos.	63.9	0.0128
Gastos de venta y distribución.	19.1	0.0038
Total de gastos generales.	83.0	0.0166
TOTAL DE GASTOS.	10,342.1	2.0684
A.- INGRESOS POR VENTAS	10,541.7	2.1083
H.- UTILIDAD NETA ANUAL		
ANTES DE IMPUESTOS.	199.6	0.0399
I.- IMPUESTOS.	(521.1)	(0.10)
J.- UTILIDAD NETA ANUAL		
DESPUES DE IMPUESTOS.	(321.5)	(0.06)
ACUMULADO.	(3,778.2)	(0.76)

HOJA DE BALANCE 1992.

Capacidad:	5,000 Ton/Año.
Capital Fijo:	2,112.6
Inversión total:	3,456.7

COSTO	\$ M		\$/Kg
Gastos directos de manufactura.			
Materias primas.	8,855.0		1.7710
Mano de obra directa.	163.8		0.0328
Mano de obra indirecta.	71.2		0.0142
Reparación y mantenimiento.	95.9		0.0328
Energía y servicios.	472.8		0.0946
Repuestos y accesorios.	27.2		0.0054
Total de directos.	9,685.9	9,685.9	1.9372
Gastos indirectos de manufactura.			
Seguro de planta	76.7		0.0153
Gastos financieros.	302.5		0.0605
Total de indirectos.	379.2	379.2	0.0758
TOTAL DE GASTOS DE MANUFACTURA.		10,065.1	2.0130
Depreciación		194.0	0.0388
Gastos generales.			
Gastos administrativos.	63.9		0.0128
Gastos de venta y distribución.	19.1		0.0038
Total de gastos generales.	83.0	83.0	0.0166
TOTAL DE GASTOS.		10,342.1	2.0684
A.- INGRESOS POR VENTAS		11,500.0	2.3000
H.- UTILIDAD NETA ANUAL ANTES DE IMPUESTOS.		1,157.9	0.2316
I.- IMPUESTOS.		0.0	0.0
J.- UTILIDAD NETA ANUAL DESPUES DE IMPUESTOS.		1,157.9	0.2316
ACUMULADO.		(2,220.3)	(0.44)

HOJA DE BALANCE 1993.

Capacidad:	5,000 Ton/Año.
Capital Fijo:	2,112.6
Inversión total:	3,456.7

COSTO	\$ M	\$/Kg
Gastos directos de manufactura.		
Materias primas.	8,855.0	1.7710
Mano de obra directa.	163.8	0.0328
Mano de obra indirecta.	71.2	0.0142
Reparación y mantenimiento.	95.9	0.0328
Energía y servicios.	472.8	0.0946
Repuestos y accesorios.	27.2	0.0054
Total de directos.	9,685.9	9,685.9
Gastos indirectos de manufactura.		
Seguro de planta	76.7	0.0153
Gastos financieros.	302.5	0.0605
Total de indirectos.	379.2	379.2
TOTAL DE GASTOS DE MANUFACTURA.		10,065.1
Depreciación		194.0
Gastos generales.		0.0388
Gastos administrativos.	63.9	0.0128
Gastos de venta y distribución.	19.1	0.0038
Total de gastos generales.	83.0	83.0
TOTAL DE GASTOS.		10,342.1
A.- INGRESOS POR VENTAS	11,500.0	2.3000
H.- UTILIDAD NETA ANUAL ANTES DE IMPUESTOS.	1,157.9	0.2316
I.- IMPUESTOS.	(521.1)	(0.10)
J.- UTILIDAD NETA ANUAL DESPUES DE IMPUESTOS.	636.8	0.1274
ACUMULADO.		(1,583.5)

HOJA DE BALANCE 1994.

Capacidad: 5,000 Ton/Año.
 Capital Fijo: 2,112.6
 Inversión total: 3,456.7

COSTO	S M		S/Kg
Gastos directos de manufactura.			
Materias primas.	8,855.0		1.7710
Mano de obra directa.	163.8		0.0328
Mano de obra indirecta.	71.2		0.0142
Reparación y mantenimiento.	95.9		0.0328
Energía y servicios.	472.8		0.0946
Repuestos y accesorios.	27.2		0.0054
Total de directos.	9,685.9	9,685.9	1.9372
Gastos indirectos de manufactura.			
Seguro de planta	76.7		0.0153
Gastos financieros.	302.5		0.0605
Total de indirectos.	379.2	379.2	0.0755
TOTAL DE GASTOS DE MANUFACTURA.		10,065.1	2.0130
Depreciación		194.0	0.0388
Gastos generales.			
Gastos administrativos.	63.9		0.0128
Gastos de venta y distribución.	19.1		0.0038
Total de gastos generales.	83.0	83.0	0.0166
TOTAL DE GASTOS.		10,342.1	2.0684
A.- INGRESOS POR VENTAS		11,500.0	2.3000
H.- UTILIDAD NETA ANUAL ANTES DE IMPUESTOS.		1,157.9	0.2316
I.- IMPUESTOS.		(286.6)	(0.06)
J.- UTILIDAD NETA ANUAL DESPUES DE IMPUESTOS.		871.3	0.1742
ACUMULADO.		(712.2)	(0.14)

HOJA DE BALANCE 1995.

Capacidad: 5,000 Ton/Año.
 Capital Fijo: 2,112.6
 Inversión total: 3,456.7

COSTO	\$ M		\$/Kg
Gastos directos de manufactura.			
Materias primas.	8,855.0		1.7710
Mano de obra directa.	163.8		0.0328
Mano de obra indirecta.	71.2		0.0142
Reparación y mantenimiento.	95.9		0.0328
Energía y servicios.	472.8		0.0946
Repuestos y accesorios.	27.2		0.0054
Total de directos.	9,685.9	9,685.9	1.9372
Gastos indirectos de manufactura.			
Seguro de planta	76.7		0.0153
Gastos financieros.	302.5		0.0605
Total de indirectos.	379.2	379.2	0.0758
TOTAL DE GASTOS DE MANUFACTURA.		10,065.1	2.0130
Depreciación		194.0	0.0388
Gastos generales.			
Gastos administrativos.	63.9		0.0128
Gastos de venta y distribución.	19.1		0.0038
Total de gastos generales.	83.0	83.0	0.0166
TOTAL DE GASTOS.		10,342.1	2.0684
A.- INGRESOS POR VENTAS		11,500.0	2.3000
H.- UTILIDAD NETA ANUAL ANTES DE IMPUESTOS.		1,157.9	0.2316
I.- IMPUESTOS.		(392.0)	(0.08)
J.- UTILIDAD NETA ANUAL DESPUES DE IMPUESTOS.		765.9	0.1532
ACUMULADO.		53.7	(0.14)

D) CONCLUSIONES.

Se ha realizado un estudio técnico-económico de prefactibilidad.⁽¹⁾

En cuanto al estudio técnico, que comprendió una revisión bibliográfica y el desarrollo del diagrama de proceso, se ha llegado a la conclusión que el sistema catalítico níquel/Kieselgur ofrece las mejores ventajas para emplearse en la hidrogenación de hules sintéticos especialmente polibutadieno y copolímeros de butadieno-estireno y acrilonitrilo-butadieno. Dichas ventajas consisten en mejorar la eficiencia, selectividad, actividad y aplicabilidad a escala industrial del proceso heterogéneo con níquel/Kieselgur como catalizador, por encima de las características de otras hidrogenaciones con sistemas de catalizadores homogéneos, heterogéneos y sistemas no catalíticos.

En el estudio económico de prefactibilidad, se partió de datos aproximados de costos de equipo, materiales, costos de construcción y sueldos. Es conveniente enfatizar que conforme se incrementa la cantidad y la calidad de la información requerida para la realización de este estudio económico, este pasará a ser un estudio de factibilidad y es posible que los resultados aquí obtenidos pudieran cambiar. Sin embargo este hecho no anula de ninguna manera los resultados de este estudio preliminar.

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo se puede señalar además:

a) El proyecto es plausible, en virtud de fabricar un producto que es de gran demanda en el mercado nacional y de ser un producto de importación. Con la producción en escala industrial de hule sintético hidrogenado disminuiría la salida de divisas al extranjero por concepto de importaciones; este tipo de inversiones tienden a equilibrar la balanza comercial de nuestro país con respecto a los países industrializados.

b) El proyecto es viable; la inversión de la planta hidrogenadora de hule sintético resulta en 3,456.7 miles de dólares U.S., capital que se recupera al cabo de cinco años de producción vendiendo el producto a \$ 2.3 U.S.D./kg. La tasa de retorno después de impuestos se ha especificado en 20%, considerada como mínima entre los inversionistas mexicanos. Además dicho proyecto posee una utilidad atractiva a inversionistas y también un punto de equilibrio aceptable.

Cabe señalar que la demanda del producto es creciente por lo que para un posterior estudio de factibilidad es conveniente que el volumen de producción sea mayor al seleccionado.

(1) El estudio de prefactibilidad antecede al estudio de factibilidad, estos se diferencian en la mayor calidad y costo en favor del estimado de factibilidad (según referencia No. 33).

BIBLIOGRAFIA:

- 1) Schulz, Donald., in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology., Vol.7, pp 807-817.
- 2) Phil-Ad VII, Phillips Petroleum Company.
- 3) Vernon J.R.; Ind.Eng.Chem., 1953, 45(5), 1117
- 4) Yakubchik, A.I.; Rubber Chem. Tech., 1962, 35, 1052.
- 5) Yakubchik A.I.; Rubber Chem. Tech., 1962, 35, 1063
- 6) Rachapudy, H.; J.Polym.Sci.Polym.Phys.Ed., 1979, 17, 11
- 7) Cohen, R. E.; Polym. Prepr, 1980, 21(2), 216
- 8) Tanaka A., Polym.J.; 1980, 12, 483
- 9) Monajer, Y.; Polymer: 1982, 23, 1523
- 10) Weinstein; H.A., Rubber Chem. Tech. 1984, 57(1), 203.
- 11) Doi, Y.; Macromol., 1986, 19, 2409
- 12) Mohammadi, N.A.; Macromol., 1987, 20, 2362
- 13) Gilliom Laura R.; Macromol., 1989, 22, 662
- 14) S. Shif, M. M. Jonhson; (Phillips Petroleum) Pat. U. S. 3,554,911, 12 Jan. 1971
- 15) R. A. Eckert, J. Heenskerk; (Shell Oil Company), Pat. U. S. 3,752,767, 22 June 1971
- 16) A. F. Halasa; (The Firestone Tire & Rubber), Pat. U. S. 3,872,072, 18 Mar. 1975
- 17) J. W. Kang; (The Firestone Tire & Rubber), Pat. U. S. 3,993,855, 23 Nov. 1976
- 18) T. E. Kivovsky; (Shell Oil Company), Pat. U. S. 4,033,888, 5 July 1977
- 19) J. A. Moczygemba, H. L. Hsieh; (Phillips Petroleum Co.), Pat. U. S. 4,076,914, 28 feb 1978
- 20) W. J. Trepka; (Phillips Petroleum Co.), Pat. U. S. 4,492,843, 6 Sep. 1983
- 21) L. G. Wideman; (Goodyear Tire & Rubber), Pat. U.S. 4,452,950, 5 Jun. 1984
- 22) Y. Kubo, O. Kiyosori, Karakura; (Nippon Zeon Co. Ltd.), Pat. U. S. 4,452,951, 5 June 1984

- 23) Y. S. Shir; (Phillips Petroleum), Pat. U. S. 4,629,767 16, Dec. 1986
- 24) Asociación Nacional de la Industria Química. Directorio de empresas, productos, servicios y distribuidores de la Industria Química Mexicana.
- 25) Asociación Nacional de la Industria Química. Anuario de la Industria Química Mexicana en 1988.
- 26) Perry, Robert and G. Chilton. Chemical Engineer's Handbook, Mc. Graw Hill, 5^a Ed., U.S.A 1972
- 27) Ulrich, Gael D. A Guide to Chemical Engineering Process Design and Economics., Ed. John Wiley and Sons, Inc. 1^a Ed., U.S.A, 1984.
- 28) Peters, M. S. and K. D. Timmerhaus. Plant Design and Economics for Chemical Engineers., Mc Graw Hill., 3^a Edición. U.S.A., 1976.
- 29) Dean, John. Lange's Handbook of Chemistry. Mc. Graw Hill., 3^a Ed. U.S.A.. 1976.
- 30) Vilbrand and Deyden. Chemical Engineering Plant Design. Mc Graw Hill. 4^a Ed., Japan., 1959.
- 31) Ludwig, Ernest E., Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants., Ed. Gulf Publishing Company, 1^a Ed., U.S.A., 1976
- 32) Holland, F.A., F.A. Watson and J.K. Wilkinson. Engineering Economics for Chemical Engineers. Chemical Engineering Reprint No. 215 (1975).
- 33) H. Soto, E. Espejel, La formulación y evaluación técnico económica de proyectos industriales., Ed. Editovisual CeNETI., 2^a Edición. México 1978.