

10
24



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO



Facultad de Estudios Superiores
"Cuautitlán"

DISEÑO, CONSTRUCCION Y PRUEBA DE UN SISTEMA
DE POLIMERIZACION ANIONICA EN SOLUCION

TESIS CON
FALLA DE COBERTURA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N :
JUAN ALBERTO ORTIZ LEON
MIGUEL ANGEL BARRIOS CASTREJON

DIRECTOR DE TESIS:
DR. RAFAEL HERRERA NAJERA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

1.- RESUMEN.....	3
2.- INTRODUCCION.....	5
3.- OBJETIVOS.....	8
4.- REVISION BIBLIOGRAFICA.....	10
5.- DISEÑO DEL SISTEMA DE PURIFICACION, INYECCION Y REACCION.....	20
6.- DESCRIPCION E INSTALACION DEL EQUIPO.....	25
7.- MANUAL DE OPERACION.....	32
8.- RESULTADOS.....	60
9.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	70
10.- BIBLIOGRAFIA.....	73
APENDICE A.....	75
APENDICE B.....	78
APENDICE C.....	86

1. RESUMEN

RESUMEN

Es bien conocido que las características de los polímeros, en este caso preparados vía solución aniónica, dependen principalmente de la pureza de los reactivos y las condiciones de operación en la que se sintetizan. Con el propósito de disponer de un equipo para polimerización aniónica de fácil manejo y buena reproducibilidad, se diseñó, construyó y probó un sistema que permite operar un reactor agitado, por lotes y en condiciones no isotérmicas-no adiabáticas.

El sistema permite llevar a cabo las siguientes operaciones:

- i) Purificar solvente (ciclohexano).
- ii) Purificar monómeros (butadieno y/o estireno).
- iii) Adicionar al reactor cantidades conocidas de solvente, monómeros, catalizador y modificadores.
- iv) Intercambio de calor relativamente controlado entre la fase de reacción y los alrededores.
- v) Neutralización de venenos
- vi) Agitación adecuada de la mezcla de reacción.
- vii) Descarga del producto y limpieza del reactor.

En este trabajo se presenta la descripción de dicho sistema así como algunas bondades y limitaciones del mismo, al través de algunos resultados en la síntesis de una serie de polibutadienos, obtenidos bajo diferentes condiciones de reacción.

2-INTRODUCCION

INTRODUCCION

El consumo de elastómeros sintéticos ha venido incrementándose gradualmente en las últimas décadas, lo que ha venido a provocar una necesidad cada vez mayor de producir estos polímeros en gran cantidad y con características específicas.

Históricamente estos fueron inicialmente producidos por métodos en solución. Después de la segunda guerra mundial los químicos descubrieron y aprendieron a elaborar el hule sintético mediante un proceso de emulsión. La década de los 50's dio a luz polímeros de estructura molecular controlada obtenidos con catalizadores organometálicos, sin embargo, estos catalizadores no pueden usarse en el sistema en emulsión porque el agua los envenena. Así, se adoptó un solvente hidrocarbonado que permitiera la polimerización. Esta procede de tal manera que forma un "cemento" el cual se hace progresivamente más viscoso conforme la reacción avanza. Al final de la reacción el solvente es eliminado, obteniendo el polímero seco.

El proceso en solución es considerado el más simple y el más eficiente proceso de polimerización de muchos hules. Este procedimiento permite una mayor simplicidad y un mejor control de las propiedades, lo cual ha disminuido en forma importantísima el problema de la especificación del hule, haciéndolo ideal para aplicaciones que van desde llantas y suelas hasta plásticos modificados para usos especializados.

Después de muchos estudios en laboratorios y en plantas piloto, surge el proceso "polydiene" que se basa en una polimerización aniónica en solución catalizada por compuestos organolitados, principalmente butilitos. Este proceso es comercializado por primera vez en 1962 en Borger, Texas por la Phillips Petroleum Company. Esta planta abasteció productos plásticos con alta calidad lográndose un excelente control en las propiedades del polímero; tales como:

- 1) Composición del polímero
- 2) Microestructura
- 3) Peso molecular
- 4) Distribución de pesos moleculares
- 5) Elección de grupos finales
- 6) Secuencia de distribución de monómeros en copolímeros

El aumento en la demanda ha provocado que el proceso "polydiene" se extienda en otros países teniendo plantas en operación actualmente en Australia, Bélgica, Italia, Japón, México y España, además de que procesos similares han sido adoptados por otras 24 compañías, lo cual demuestra la aceptación que ha tenido en la industria hulera.

Continuamente se buscan alternativas que permitan mejorar ó optimizar el proceso y a nivel laboratorio se hacen estudios preparando pequeñas cantidades de diversos polímeros variando las condiciones de reacción así como la especificación de los reactivos

y la formulación de los mismos, situación que plantea la necesidad de contar con un sistema de reacción que permita realizar este tipo de operaciones con agilidad, exactitud y control.

De esta necesidad partimos para plantear un sistema de purificación de reactivos, inyección de los mismos y la polimerización propiamente dicha. La parte medular de esta obra recae en la construcción, descripción y prueba del sistema de reacción planteado incluyendo algunas notas sobre la caracterización del polímero obtenido.

3. OBJETIVOS

OBJETIVOS

- Realizar una revisión bibliográfica acerca de la polimerización aniónica en solución.
- Diseñar un sistema de reacción para preparar polibutadienos vía polimerización aniónica en solución, que permita la obtención de polímeros con una distribución específica deseada de pesos moleculares, así como el control de las variables importantes en el rendimiento y la cinética de la reacción, considerando un reactor agitado operando por lotes (operación batch).
- Construir el sistema descrito anteriormente.
- Adaptar al sistema una técnica de desactivación de "venenos" del catalizador y un dispositivo para destilar solvente de una mezcla binaria con agua.
- Elaborar un manual de operación que describa en forma secuencial las operaciones que permite desarrollar el sistema construido.
- Realizar a manera de prueba algunas corridas experimentales, verificando mediante un análisis cualitativo el funcionamiento adecuado del sistema.

4.-REVISION BIBLIOGRAFICA

REVISION BIBLIOGRAFICA

En este punto mencionamos las principales referencias de donde se recopilaron los últimos avances con respecto a la polimerización aniónica en solución de butadieno. Incluimos también algunos párrafos extraídos de dichas referencias donde podemos cotejar los aspectos más representativos de este procedimiento de obtención de polímeros de butadieno.

Se ha encontrado¹ que:

Existen varios productores de hules quienes manufacturan polibutadieno sintético catalizado con litio con los nombres registrados como "Diene Rubber" (Firestone), "Solprene" (Phillips Petroleum), "Tufdene" (Asahi Kash Japan). Se ha encontrado que la distribución estrecha en peso molecular de los polímeros catalizados con alquil-litio y la pureza de estos hules hace que sean del tipo de hules escogidos para usarse en el refuerzo de plásticos, como en el poliestireno de alto impacto.

La característica singular de los iniciadores de polimerización aniónica es su capacidad de producir homopolímeros con microestructuras coleadas. Estos cambios en la microestructura pueden realizarse antes, después, o durante la polimerización. Por ejemplo, el uso de diaminas quelantes como el tetrametil-etilen-diamina (TMED), con un catalizador, alquil-litio produce un polímero con más del 90% de productos de adición, mientras el uso de dipiperidina-etano (DPE) produce un polibutadieno con el 100% de adición 1,2.

Las cadenas terminales de polímeros aniónicos de dienos conjugados y olefinas son activas y capaces de propagar polímero adicional. Esta característica es una ventaja sobre otros métodos de polimerización como por radicales, catiónica, o Ziegler. Muchos intentos han sido hechos para preparar copolímeros en bloques por estos otros métodos; sin embargo, no han tenido éxito para preparar un copolímero en bloque bien caracterizado y limpio como en el caso de la técnica aniónica.

Mediante el uso de la polimerización aniónica se pueden diseñar polímeros de diversas microestructuras por medio de la variación en la concentración de los modificadores polares o con la variación de la temperatura.

Uno de los objetivos de la química de los polímeros sintéticos es la de preparar polímeros con el control sobre la mayoría de las variables que afectan sus propiedades². Estas variables incluyen peso molecular, distribución de pesos moleculares, composición de copolímeros, microestructura configuracional, ramificaciones y funcionalidad de la cadena terminal. Los métodos de polimerización aniónica han alcanzado este objetivo de sintetizar polímeros con estructuras bien definidas en sistemas monómero/iniciador/solvente los cuales proceden en la ausencia de una terminación de cadena y reacciones de transferencia de cadena. Por ejemplo, hay ciertas condiciones controladas cuidadosamente, la polimerización aniónica de monómeros de estireno, dienos, metacrilato, epóxidos y lactonas

proceden sin una contribución significativa de las reacciones de terminación de cadena y de transferencia de cadena para producir polímeros los cuales retienen su reactividad aniónica en la funcionalidad al final de la cadena cuando todo el monómero ha sido consumido. En estos sistemas las variables que afectan mayormente las propiedades de los polímeros pueden ser controladas.

Sin embargo, el número de monómeros funcionales los cuales pueden ser polimerizados por el método de polimerización aniónica es limitado. Una lista de los tipos de monómeros que pueden ser polimerizados aniónicamente se muestra a continuación:

Tipos comunes de monómeros polimerizados aniónicamente:

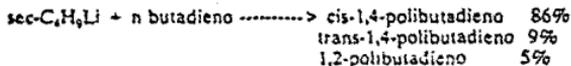
Monómeros vinílicos	Otros
Estireno	Epóxido
Dienos	Aldehídos
Vinilpiridina	Lactona
Metacrilato	Lactama
Metacrilonitrilo	Siloxano

Una segunda limitación para la aplicación práctica de los métodos de polimerización aniónica es el hecho de que muchas polimerizaciones aniónicas, particularmente usando monómeros polares, requieren bajas temperaturas para minimizar la transferencia de cadena, terminación de cadena o reacciones laterales de iniciadores aniónicos y/o cadenas terminales con grupos funcionales polares.

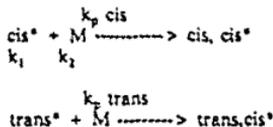
Una de las más útiles e importantes características de la polimerización aniónica es la generación de cadenas poliméricas con cadenas terminales carbaniónicas estables. En principio, estos grupos terminales reactivos aniónicos pueden ser convertidos en un orden diverso de grupos funcionales terminales por tratamiento con reactivos electrofílicos. Estos grupos terminales pueden sufrir más adelante reacciones, por ejemplo, (1) extensión de la cadena, ramificación, entrecruzamiento con reactivos polifuncionales; (2) acoplamiento y unión con grupos reactivos en otros oligómeros o cadenas poliméricas; (3) iniciación de polimerización de otros monómeros.

Desafortunadamente, muchas de las aplicaciones reportadas de estas reacciones de funcionalización a polímeros aniónicos no han sido bien caracterizadas.

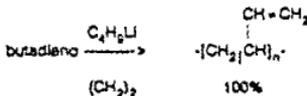
En la polimerización aniónica de dienos, usando una variedad de iniciadores, aditivos de bases de Lewis, y sistemas de solventes, un amplio rango de microestructuras poli-diénicas pueden prepararse. Varios reportes han aparecido, observando la relación entre la microestructura del poli-dieno, la concentración del monómero y la concentración de la cadena terminal. En general, la microestructura predominante cis-1,4 tanto para el polibutadieno como para el poliisopreno puede ser obtenida a altas relaciones de monómero/cadenas terminales activas.



Se ha interpretado este hecho en términos de un mecanismo generalizado (despreciando la asociación de la cadena terminal) en el cual la isomerización de primer orden de la cadena terminal carbaniónica compete con la adición del monómero diénico [lo cual es proporcional a (cadena terminal activa)(diéno)]:



Halasa y colaboradores³ han reportado que el 1,2-polibutadieno puede ser preparado cuantitativamente, usando 1,2-dipiperidinoetano como modificador polar.



Parte de la explicación para los efectos de las bases de nitrógeno bidentadas como el N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMED) y el 1,2-dipiperidinoetano está aparentemente asociada con su capacidad para disminuir el grado promedio de asociación de las cadenas terminales, como se ha mostrado recientemente por medio de determinación de viscosidades en soluciones concentradas.

Existen dos métodos para obtener polímeros, los cuales son⁴: Polimerización por adición y polimerización por condensación.

Polimerización por adición.- El monómero en este caso contiene dobles enlaces, que se rompen por medio de un iniciador. De este modo, la molécula se encuentra activada y se une a otras del mismo tipo, dando lugar a un polímero generalmente lineal. Los iniciadores, en su mayoría radicales libres, son moléculas o fracciones de molécula, las cuales contienen electrones no apareados. Para obtener radicales libres se pueden tratar los compuestos adecuados por calor, luz ultravioleta, descarga eléctrica u otras sustancias llamadas promotores. Los peróxidos son los principales productores de radicales libres. En la polimerización por adición existen tres tipos principales de reacciones.

a) Reacción de iniciación.

b) Reacción de propagación.

c) Reacción de terminación.

a) En la etapa de iniciación se forma el radical libre y se activan las moléculas del monómero.

b) En la etapa de propagación se efectúa la reacción entre los monómeros activados y se produce la polimerización.

c) En la etapa de terminación los radicales libres se consumen, por lo que se detiene el proceso.

Para controlar el peso molecular dentro de los límites deseados se usan los llamados "agentes de transferencia", que son sustancias halogenadas como el tetracloruro de carbono, mercaptanos, etc., los cuales regulan el crecimiento de la cadena sin afectar la velocidad de polimerización. También existen sustancias que inhiben el proceso, las cuales son los inhibidores, que reaccionan con los radicales libres, para detener la polimerización; entre estas sustancias se pueden encontrar la benzoquinona.

Asimismo, están los retardadores, que disminuyen la velocidad de polimerización.

En la polimerización por adición pueden combinarse monómeros del mismo tipo, los que dan lugar a macromoléculas con idénticas unidades de repetición. El producto resultante se llama "homopolímero". Si se combinan diversos monómeros el resultado es un "copolímero", que puede tener diferente estructura; a saber: al azar, alternado o en bloque, según están situadas las diferentes unidades de repetición.

En la polimerización por condensación, los polímeros son producidos mediante reacciones químicas entre moléculas que poseen grupos funcionales orgánicos, tales como:

a) Grupo hidroxilo.

b) Grupo carboxílico.

La polimerización generalmente tiene lugar en presencia de un catalizador y/o por la acción del calor.

En algunos casos, además del polímero se obtiene de la reacción un producto secundario con agua, HCl, cloruro de sodio, etc., que es necesario separar de la mezcla final. En la polimerización por condensación no existen las etapas de iniciación, propagación y terminación y el crecimiento del polímero se lleva a cabo en forma desordenada. El tipo de polímero que se obtiene depende de la "funcionalidad" de las moléculas reactivas.

Las moléculas monofuncionales, o sea aquellas que tienen un solo grupo funcional,

producen polímeros de bajo peso molecular; de las moléculas bifuncionales se obtienen generalmente polímeros lineales, mientras que las moléculas polifuncionales dan lugar a entrecruzamientos.

MÉTODOS DE POLIMERIZACIÓN

Existen principalmente cuatro métodos para la fabricación de polímeros que son:

- a) Método directo.
- b) Método en solución.
- c) Método en suspensión.
- d) Método en emulsión.

En el método directo el monómero y aditivos son mezclados en el reactor agitado, provisto de un sistema de calentamiento o enfriamiento. De esta forma se producen polímeros de buena calidad con las propiedades del polímero puro. Son recomendables para reacciones de polimerización por condensación por que en estas el calor desprendido es bajo. En las reacciones de adición la cantidad de calor es mayor y es difícil eliminarlo del reactor, por lo que se corre el riesgo de que se pierda el control sobre la reacción.

La polimerización en solución puede disminuir la velocidad de reacción y así controlar mejor la temperatura. Para ello el monómero se disuelve en un solvente adecuado, inerte, con el catalizador. Este método tiene el inconveniente de presentar riesgos en el manejo de solventes, entre los que se encuentran la toxicidad y flammabilidad.

El método es adecuado cuando se desea aplicar el polímero en forma líquida, por ejemplo en recubrimientos y adhesivos líquidos. Para que se tengan fluidos no muy viscosos conviene mantener bajo el peso molecular del polímero.

Por la polimerización en suspensión se controla también la temperatura. Para esto, el monómero y el iniciador se mezclan y dispersan en agua, mediante un sistema de agitación que mantiene esta suspensión a lo largo de la reacción. Se pueden usar como auxiliares agentes de suspensión tales como el talco, el alcohol polivinílico, la gelatina, etc. Una vez terminada la reacción, se descarga el reactor y el polímero es separado. El producto final tiene la apariencia de perlas pequeñas.

La polimerización por emulsión es similar al proceso de suspensión, pero en ella se emplean agentes emulsificantes como el jabón, que logran disminuir el tamaño de la partícula, con lo que pueden obtenerse polímeros de mayor peso molecular. Sin embargo, la presencia de jabón puede afectar las propiedades eléctricas y la transparencia del polímero.

Existe además el método de polimerización gasosa, donde el monómero es alimentado en fase gas a un reactor tubular, que se encuentra relleno con partículas de

catalizador.

De todos los mecanismos de reacciones de polimerización⁵, el mecanismo aniónico es el único que proporciona al químico una elegante herramienta para la síntesis de macromoléculas teniendo una remarcable uniformidad de longitud de cadena así como para predecir pesos moleculares. Este rasgo característico de los mecanismos aniónicos puede ser utilizado en la síntesis de block-copolímeros, polímeros ramificados y polímeros con terminales funcionales, los cuales pueden ser controlados para dar un peso molecular y una distribución deseada de pesos moleculares.

Históricamente, los polímeros han sido divididos en dos clases: polímeros por condensación y polímeros por adición. Un ejemplo de polímero por condensación podría ser el poliéster formado por la reacción de condensación entre un glicol y un ácido carboxílico con desprendimiento de agua. Un polímero por adición podría ser ejemplificado por el estireno, formado por la autoadición de monómeros de estireno.

Es obvio que esta definición está basada en la estructura de la cadena del polímero, descuidando su modo de formación. Este sistema de clasificación, basado en consideraciones estructurales, fue muy usado en el pasado pero presenta varios inconvenientes a la luz de los conocimientos actuales, especialmente en vista de la variedad de métodos disponibles para la síntesis de polímeros. Es necesario, entonces, clasificar los procesos de polimerización de acuerdo al camino en el cual se ve afectado el tamaño y distribución de la molécula final. Sobre estas bases aparecen dos procesos básicos para sintetizar macromoléculas:

- Polimerización por grupos funcionales.
- Polimerización por adición de cadena.

La polimerización por adición de cadena involucra la sucesiva adición de monómeros a la cadena en crecimiento, inicializada por algunas especies reactivas, las cuales pueden ser capaces de romper uno de los enlaces del monómero formando un radical, un nucleófilo o un electrófilo, de aquí que estos tres mecanismos puedan ser clasificados como:

- a) Radical libre. b) Catiónico. c) Aniónico.

Las reacciones de la cadena pueden ser muy rápidas, como en el caso del mecanismo por radical libre o el mecanismo catiónico, donde miles de unidades monoméricas pueden adicionarse a la cadena en crecimiento en pocos segundos. Por otra parte, existen aquellos que pueden ser moderadamente lentos como en el caso de algunos sistemas aniónicos, donde puede tomar horas el que una cadena en crecimiento obtenga un peso molecular elevado. No obstante todas representan reacciones en cadena en las que cada cadena molecular se forma dependiendo de un paso de iniciación, seguido por una serie de pasos de propagación.

Ziegler y sus colaboradores, publicaron en 1934 una serie de trabajos describiendo la polimerización de butadieno catalizada por sodio, litio o especies alquiladas. Así apareció lo que es el ambiguo primer reporte del uso de litio o sus derivados en la polimerización de dienos. Ellos consideraron que todas esas reacciones involucran un paso de adición de la especie organometálica al dieno. Así en el caso de la reacción de sodio con butadieno postularon la formación inicial de un aducto disódico como sigue:



seguido por la subsecuente adición de un diaducto a otra molécula de butadieno. Mostraron además que estas reacciones involucran tanto adiciones 1,2 como 1,4.

Ziegler propuso así el mecanismo de polimerización de dienos y estireno con iniciadores organolitados, mecanismo actualmente aceptado, iniciación por adición al doble enlace, seguido por la adición consecutiva de más unidades monoméricas a la cadena en crecimiento. El énfasis la ausencia de terminaciones fortuitas de dichas cadenas de reacción en la medida en que el sistema este libre de impurezas como agua y definió lo que actualmente es aceptado como polímero viviente.

Puesto que el rasgo característico de la polimerización aniónica homogénea es la ausencia de cualquier paso de terminación fortuito, esto permite que los sistemas verifiquen el siguiente control en la síntesis de polímeros:

- Síntesis de polímeros teniendo un predecible peso molecular promedio por simple estequiometría.
- Estrecha distribución de pesos moleculares, aproximándose a la distribución de Poisson, por ajuste conveniente de las cinéticas de iniciación y propagación.
- Síntesis de block-copolímeros por la adición secuencial de diferentes monómeros a la cadena del polímero vivo.
- Formación de polímeros con grupos funcionales terminales por terminación selectiva con agentes apropiados.

Es así generalmente aceptado el término "mecanismo aniónico" para aquellas polimerizaciones de adición de cadena en las cuales el extremo de la cadena en crecimiento tiene una carga negativa (real o formal) y estas son inicializadas por bases o derivados de bases fuertes.

La clase de monómeros adecuados para una polimerización aniónica son de tres tipos principalmente:

- i) Monómeros basados en dobles enlaces carbono-carbono.

- ii) Monómeros heterocíclicos.
- iii) Monómeros basados en dobles (o triples) enlaces de carbono-átomo diferente.

Los primeros dos tipos de polimerizaciones han sido encontrados susceptibles de una polimerización catalizada por bases, mientras que la tercera no está definida claramente. Estas diferentes clases de monómeros requieren iniciadores de diferente basicidad.

Las terminales (extremos) de la cadena activa en estos sistemas exhiben diferentes reactividades, por ejemplo, las cadenas terminadas con carbaniones son mucho más reactivas al agua y a otros componentes atmosféricos que las cadenas terminadas con alcóxidos.

Es de especial interés comparar los datos disponibles sobre los tipos de monómeros, iniciadores y solventes usados en sistemas aniónicos, pero en vista de lo complicado que resultaría intentar evaluar los datos disponibles, presentamos una simple clasificación y tabulación de los iniciadores y solventes reportados por varios investigadores para la polimerización de butadieno.^{6,7}

SISTEMA INICIADOR	OBSERVACIONES
Triisobutido	* Muy lenta iniciación.
n-BuLi en hidrocarburos	* Cinéticas de iniciación y propagación.
BuLi en n-Hexano	* Polimerización en un sistema con baja relación solvente-monomero (2-4:1)
BuLi en solventes alicíclicos a 25°C	* La primer unidad monomérica fué incorporada extensamente por adición 1,2. Este decayó con el grado de polimerización
BuLi en solvente alicíclico a 25°C	* El mismo efecto de las sales de Litio en la microestructura de polidienos de bajo peso molecular
s-BuLi en Hexano	* Manera de adición del monómero con respecto a la polaridad del medio
n-BuLi en ciclohexano	* Influencia de la temperatura en la microestructura
BuLi en Maxano	* El efecto de la presencia de modificadores polares en la microestructura
BuLi	* Estabilidad térmica del polímero vivo
BuLi en ciclohexano	* La presencia de alcali-alcóxidos incrementa drásticamente la velocidad de polimerización

Inicialización con compuestos organolitados.

De los compuestos organo-alkali que pueden iniciar la polimerización de monómeros vinílicos (y otros), los más versátiles son los organolitados ya que son solubles en solventes

polares y no polares. Evitan reacciones laterales bajo ciertas condiciones las cuales se presentan con otros metales.

* Estos iniciadores atacan directamente al anión nucleofílico con un mecanismo de transferencia de electrones. Esto dirige el crecimiento de la cadena mono-funcional lo cual da un mejor control de la distribución de pesos moleculares. Aquí la estequiometría es muy simple ya que cada molécula de iniciador genera una cadena polimérica.

En estos casos, donde hay ausencia de cualquier terminación notable de la reacción, es posible medir directamente y por separado la cinética de los pasos de iniciación y propagación de la polimerización viva. En principio estos sistemas podrían representarse por la reacción de polimerización más simple posible, donde el paso de iniciación podría ser una reacción bimolecular simple entre una molécula de iniciador y el monómero, mientras que el paso de propagación involucraría también una reacción bimolecular simple entre el monómero y la cadena en crecimiento. Desafortunadamente la situación rara vez es así de simple. Así la cinética de los pasos de iniciación y propagación serían invariablemente de primer orden con respecto a la concentración del monómero, sin embargo se han encontrado varias dependencias de orden fraccional sobre la concentración del iniciador, dependiendo del solvente utilizado y eventualmente de la concentración del monómero. Esto indica un mecanismo mucho más complejo que el primeramente supuesto.

La tabla 4.1. contiene una compilación de datos cinéticos disponibles para la reacción de iniciación en la polimerización de butadieno en diferentes solventes hidrocarbonados y con diversos compuestos butil-litriados.⁸

Tabla 4.1.- Cinética de iniciación por isómeros de butilitio en solventes hidrocarbonados

INICIADOR	SOLVENTE	T (°C)	METODO	ORDEN DE REACCION
n-C ₄ H ₉ Li	n-Hexano	50	C.G.	1.0
	Tolueno	50	C.G.	1.0
	Ciclohexano	40	U.V.	0.5-1.0
s-C ₄ H ₉ Li	Ciclohexano	50	C.G.	1.0
	Benceno	30	I.R.	0.9
t-C ₄ H ₉ Li	Ciclohexano	50	C.G.	1.0
	Ciclohexano	50	C.G.	1.0

Nota: La concentración del iniciador fue entre 10⁻⁴ y 10⁻⁶ M.

U.V. espectroscopía ultravioleta; I.R. espectroscopía infrarroja; C.G. cromatografía de gases.

5.- DISEÑO DEL SISTEMA DE PURIFICACION, INYECCION Y REACCION

DISEÑO DEL SISTEMA DE PURIFICACION, INYECCION Y REACCION

5.1.- Descripción del proceso de polimerización.

El proceso adoptado es la polimerización de butadieno (BUT) vía solución aniónica utilizando como solvente hidrocarbonado ciclohexano seco (CHX). El catalizador empleado es n-butilitio (nBL) y como agente desactivante se utiliza Bis-terbutil-hidroxi tolueno (BHT). La polimerización se lleva a cabo en un reactor agitado que opera por lotes y que puede intercambiar calor con los alrededores.

La temperatura inicial se puede seleccionar y controlar.

La reacción es exotérmica por lo que se puede detectar el inicio de la misma con un aumento repentino y veloz de la temperatura y la presión. Estas variables alcanzan un valor máximo y decaen gradualmente hasta estabilizarse después de un tiempo y mantenerse constantes al completar la reacción.

5.2.- Diseño del sistema de purificación, inyección y reacción.

El diseño de este sistema consiste en la elaboración de un dispositivo que permite llevar a cabo operaciones secuenciadas de purificación de reactivos, inyección controlada de los mismos y la reacción de estos para la obtención de un polímero determinado.

Al elaborar este sistema se tomaron en cuenta las operaciones necesarias para llevar a cabo el proceso de polimerización así como operaciones de mantenimiento y limpieza, dichas operaciones se enumeran a continuación.

- 1.- Presionamiento del reactor
- 2.- Carga de ciclohexano al reactor
 - Presionar el tanque de ciclohexano
 - Cargar medidor de ciclohexano
 - Cargar el reactor
- 3.- Preparación del butadieno (purificación y secado)
 - Presionar bala de butadieno
 - Purificación y secado
- 4.- Carga de butadieno al reactor
 - Cargar el medidor de butadieno
 - Cargar el reactor

5.- Carga de estireno

- Presionamiento de la bala de estireno
- Cargar el medidor de estireno
- Cargar el reactor

6.- Operaciones de desfogue para:

- Columnas I y II
- Bala de butadieno
- Medidor de butadieno
- Bala de estireno
- Medidor de estireno
- Medidor de ciclohexano
- Tanque de ciclohexano

7.- Operaciones de drenado para

- Columnas I y II
- Medidor de butadieno
- Medidor de ciclohexano
- Medidor de estireno

Con estos antecedentes se propuso el diagrama de flujo mostrado en la figura 5.1. Este arreglo facilita el manejo del sistema y posibilita la ejecución de las operaciones mencionadas.

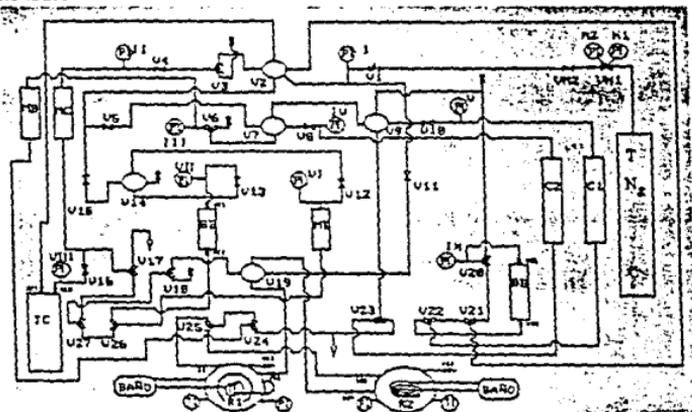


Fig.5.1.- Sistema de Purificación, inyección y reacción

Donde:

T _{N₂}	Tanque de nitrógeno	MC	Medidor de ciclohexano
BB	Bala de butadieno	C1	Columna 1
BE	Bala de estireno	C2	Columna 2
TC	Tanque de ciclohexano	R1	Reactor 1
MB	Medidor de butadieno	R2	Reactor 2
ME	Medidor de estireno		

Para realizar cada una de las operaciones señaladas anteriormente, se recurrió a algunas reglas empíricas (basadas en la experiencia). Estas reglas establecen condiciones de operación que aseguran un adecuado funcionamiento del proceso, y son:

- Trabajar a una presión de 50-60 psig permite tener un flujo adecuado de butadieno a través de las columnas de purificación.
- El uso de malla molecular y alúmina es adecuado para la purificación del butadieno
- La incorporación, al sistema, del dispositivo de deshumidificación de solvente, el cual se encontraba en uso y dando buenos resultados.

Otras condiciones que restringieron el diseño del sistema fueron de carácter económico debido principalmente al equipo y material disponible, de este modo se determinó que el diámetro interno (DI) de la tubería fue de 1/4". La capacidad de los reactores es de 1 Lt. y esto limitó la capacidad de los medidores de reactivos.

Como parte del diseño de este sistema, se contempló la adaptación de una técnica de desactivación de "venenos" (sustancias contaminantes de la reacción). Esta técnica nos permite tener un control sobre el peso molecular del polímero además de permitirnos estudiar la reacción del polímero activo con otros compuestos.

La técnica se basa en el hecho de que la reacción de un carbanión como el del n-butilitio con un complejo indicador derivado de la 1-10-Fenantrolina da lugar a un compuesto altamente colorido (I), además de que para su formación el n-butilitio debe reaccionar antes con los "venenos" presentes en el sistema.

Para obtener buenos resultados se debe procurar tener una atmósfera inerte de nitrógeno para disminuir el consumo de n-butilitio.

El esquema de reacción (Fig. 5.2) muestra las etapas involucradas en esta técnica las cuales se describen a continuación.

La etapa 1 muestra la reacción entre el n-butilitio y los venenos presentes en el sistema.

En la reacción siguiente, etapa 2, se genera el compuesto (I) con un color naranja muy intenso.

Quando el color se estabiliza, concluimos que la etapa 2 ha terminado y a partir de este punto el n-butilitio que se agregue sera catalizador activo que inicie la polimerización, etapa 3.

El paso de propagación se esquematiza en la etapa 4

La etapa 5 muestra la desactivación de la cadena viva con la adición de un desactivante como el BHT (Bis-terbutil-hidroxi-tolueno).

Con un exeso de BHT, la especie (I) se transforma en (II) que es incolora, esto se esquematiza en la etapa 6.

Gracias a esta técnica, podemos desactivar los venenos presentes y si conocemos la concentración del n-butilitio, podremos además conocer la cantidad de venenos presentes en el sistema.

La técnica nos permite conocer la cantidad exacta de catalizador activo y por lo tanto controlar el peso molecular del polímero.

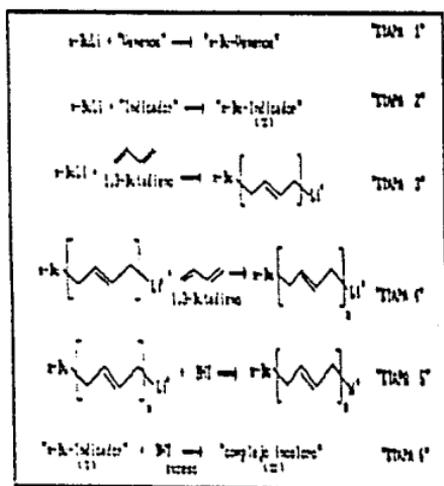


Fig. 5.2.- Esquema de reacciones: Titulación, Iniciación, Propagación y Terminación

6.- DESCRIPCION E INSTALACION DEL EQUIPO

DESCRIPCION E INSTALACION DEL EQUIPO

Es conveniente hacer incapié en el hecho de que la pureza de los reactivos es determinante en las características del producto final así como en el consumo de catalizador, ya que las principales impurezas de estos reactivos son sustancias que desactivan el catalizador. Estas sustancias son llamadas "venenos" y son básicamente aquellas sustancias que contienen un átomo de hidrogeno activo, tales como el agua, alcoholes, amoníaco, mercaptanos, ácidos minerales y grasos, antioxidantes fenólicos y acetilenos terminales.

El oxígeno es una impureza muy dañina porque aparte de desactivar el polímero puede producir color ya sea reaccionando con el n-butilitio ó con el polímero vivo, además esta última reacción produce cambios en la viscosidad de la solución, en los pesos moleculares y en su distribución.

La principal fuente de oxígeno es el aire que podría introducirse al sistema. Para evitar esto se impondrá una atmósfera inerte a base de nitrógeno, cuya pureza es de 99.997 % en volumen.

El agua consume gran cantidad de catalizador (n-butilitio) además de que puede desactivar la cadena polimérica viva. La reacción característica del n-butilitio con agua es:



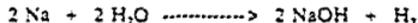
Aquí se manifiesta que una cantidad de agua consumirá en peso aproximadamente 7.1 veces n-butilitio, razón por la cual es considerada como el veneno más indeseable y el más perjudicial.

6.1.- Deshumidificación del solvente (ciclohexano).

El ciclohexano utilizado para la polimerización es de sal calidad que cumple con el rango de especificaciones determinadas por el laboratorio y solamente la humedad que adquiere durante su traslado es de preocupación.

El ciclohexano húmedo es destilado a presión atmosférica con el fin de separarle el agua que contiene.

Para obtener un ciclohexano con la menor humedad posible, pequeños trozos de sodio metálico son adicionados a la mezcla húmeda, la cual es mantenida en reflujo durante un lapso con el fin de dejar que el sodio reaccione con el agua presente formando NaOH:



el cual se deposita en el fondo del matraz, entonces se destila el ciclohexano con un muy

bajo contenido de humedad.

Nota: (La cantidad de hidrógeno liberado es tan pequeña que no merece un tratamiento diferente al del ciclohexano el cual es también muy inflamable).

El dispositivo utilizado para destilar es similar al ilustrado en la figura 6.1.

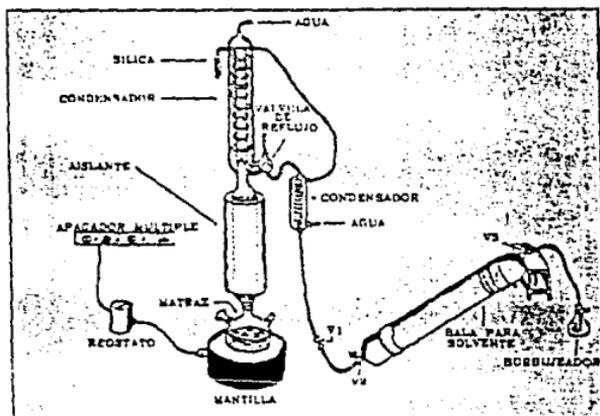


Fig. 6.1.-Sistema de purificación de ciclohexano

Este dispositivo ha sido utilizado con buenos resultados por el Laboratorio de Investigación de Industrias Negromex, y está constituido por:

- 1 Reostato o Variant, para regular la energía suministrada al sistema.
- 1 Mantilla de calentamiento.
- 1 Matraz de vidrio pyrex, para calentar la mezcla, con capacidad de 15 lt.
- 1 Columna empacada con pequeños cilindros huecos de vidrio, aislada con fibra de vidrio y papel aluminio.
- 2 Condensadores para la recuperación de los vapores.

- 1 Salida de alivio protegida con sifón para evitar la entrada de humedad.
- 1 Dispositivo de reflujo
- 1 Tanque o bala preparado con atmósfera inerte de N_2 para recibir el destilado.
- 1 Burbujeador para desplazar el nitrógeno y evitar al mismo tiempo la entrada de aire al tanque.

6.2.- Purificación de Butadieno.

Los principales contaminantes del butadieno son el Terbutilcatecol (el cual se usa para proteger el butadieno, evitando la formación de peróxidos al reaccionar con el oxígeno), agua, carbonilos y quinonas.

Para obtener un monómero de pureza deseada, el butadieno se purifica haciéndolo pasar a través de 2 columnas empacadas y conectadas en serie.

La primer columna esta empacada con una malla molecular de 4 A. Este tamiz se encarga de separar la humedad, compuestos carbonílicos e hidrocarburos acetilénicos. Se absorben las moléculas de diámetro crítico menor que el diámetro del poro de la malla molecular, lo que permite la separación fina de algunas mezclas de gases y líquidos. Tiene gran afinidad y selectividad por los compuestos polares.

A la salida de la primer columna está conectada la segunda columna la cual está empacada con alúmina y tiene la capacidad de separar el terbutilcatecol y la humedad que no hubiese absorbido la columna empacada con la malla molecular.

6.3.- Reactor.

Se cuenta con dos reactores con características muy similares aunque con algunas diferencias importantes. La descripción de dichos reactores se da a continuación.

Ambos reactores son unidades CEMCO MODELO "C" con capacidad de 1 litro, con tazón de vidrio templado capaz de resistir una presión de 200 psig y una temperatura de 350 C. además de permitir la continua observación de las condiciones internas del sistema.

El tazón esta sujeto a un anillo de soporte mediante 8 tornillos y este anillo de soporte a su vez esta sostenido por un gato hidráulico lo cual permite una gran maniobrabilidad con el tazón del reactor tanto para su limpieza como para su mantenimiento.

Los dos reactores cuentan con un agitador de tres aspas impulsado por un motor de 1/3 HP a través de una banda que mueve una flecha. La velocidad puede ser variada con

un control de velocidad tomando valores desde 1400 hasta 2000 rpm.

Todo el sistema de agitación esta protegido contra explosión ya que como se manejan sustancias volátiles inflamables, se trata de evitar chispas o cualquier otra fuente de ignición.

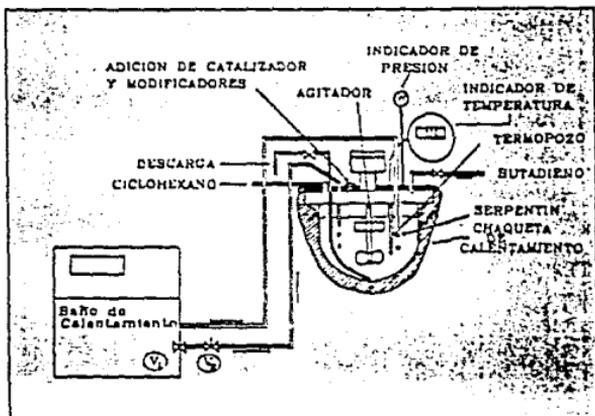


Fig. 6.2.- Reactor para la polimerización de butadieno.(R-1)

La tapa de cada reactor es de acero inoxidable 316 y tiene ocho orificios para conexiones las cuales fueron ocupadas de la siguiente manera.

- 1 para la alimentación del solvente
- 1 para la adición del monómero
- 1 provista de un "septum" para la inyección del catalizador y los modificadores.
- 1 para la evacuación del reactor
- 1 para el indicador de presión
- 1 para el indicador de temperatura
- 2 para el sistema de intercambio térmico

El indicador de presión es un transductor conectado a un indicador digital.

Cada reactor tiene su sistema de intercambio térmico así como su indicador de temperatura.

El reactor 1 (Fig. 6.2) cuenta con un serpentín de acero inoxidable, de 1/4" de diámetro interno, y una chaqueta de vidrio Pyrex resistente a altas temperaturas.

El fluido de calentamiento circula primero en el serpentín y luego por la chaqueta para regresar al baño de temperatura "EXACAL" el cual cuenta con un programador que se ajusta a la temperatura deseada y un regulador de flujo del fluido de calentamiento, así como de un termostato para fijar la temperatura deseada que puede variar dentro de un rango de 25 a 290 C. En este reactor, el indicador de temperatura es un termopar sumergido en el sistema y cuya señal es leída en un indicador digital.

El reactor 2 no tiene chaqueta de calentamiento pero cuenta con otras dos conexiones adicionales para la adaptación opcional de un medio de enfriamiento además del de calentamiento, ambos por medio de serpentines. En el reactor 1 se ha desviado la señal del transductor de presión y temperatura a un registrador gráfico el cual nos proporciona un gráfico del perfil de estas variables en función del tiempo.

6.3.- Instalación del equipo.

La figura 6.3 esquematiza el equipo utilizado así como las interconexiones efectuadas. (No se muestra el sentido del flujo ya que en la mayoría de las líneas el flujo puede dirigirse en ambos sentidos dependiendo de la operación que se pretende realizar).

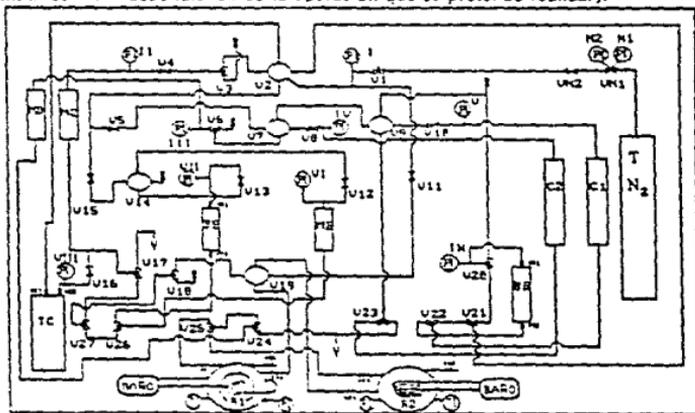


Fig. 6.3.- Sistema de Purificación, Inyección y Reacción

Donde:

T _{N₂}	Tanque de nitrógeno	MC	Medidor de ciclohexano
BB	Bala de butadieno	C1	Columna 1
BE	Bala de estireno	C2	Columna 2
TC	Tanque de ciclohexano	R1	Reactor 1
MB	Medidor de butadieno	R2	Reactor 2
ME	Medidor de estireno		

Las balas son recipientes cilíndricos de acero inoxidable de aproximadamente 20 litros de capacidad y tienen válvulas en las partes superior e inferior.

Los medidores son tubos graduados de vidrio Pyrex capaces de resistir hasta 100 psig de presión en su interior.

Para las interconexiones se utilizaron válvulas, accesorios y tubería de acero inoxidable.

Todos los materiales se lavan con una solución de HNO₃ al 10% para eliminar las capas de óxido u otros materiales contaminantes y se enjuagan con una serie de solventes comenzando con algunos polares para ir disminuyendo su polaridad y terminar con solventes no polares.

Todo el sistema está sellado para evitar la entrada de aire y humedad y además se purga con nitrógeno.

La instalación de este sistema se llevó a cabo en el Laboratorio de Investigación de Industrias Negromex S.A. de C.V. y se encuentra actualmente en operación.

7.- MANUAL DE OPERACION

MANUAL DE OPERACION

7.1.- Preparación del reactor para la síntesis de polímeros.

El reactor debe estar limpio, vacío y libre de humedad para poder realizar la reacción.

En caso de que sea necesario lavar el reactor, se deberá proceder de la siguiente manera:

- Desconectar el agitador del reactor.
- Apagar el baño de temperatura.
- Asegurarse que el reactor esta vacío y despresurizado.
- Aflojar los tornillos que sujetan al reactor, hasta que puedan ser desprendidos de sus roscas.
- Hacer descender el soporte del tazón del reactor con ayuda del gato hidráulico. (verificar que ninguna línea del sistema de calentamiento ó conexiones eléctricas impida esto)
- Lavar el tazón, el serpentín y las hélices del agitador con jabón Extrán para desprender la materia adherida.
- Secar muy bien todos los internos del reactor, de ser posible meterlos en la estufa a 120-150 °C.
- Al armar el reactor es necesario presionarlo para asegurar una buena hermeticidad y eliminar el aire que pudiera haber quedado.
- Checar que la presión se mantenga a 50 psig mínimo 30 minutos.
- Llenar el reactor con solvente destilado con el fin de eliminar las capas adsorbidas de oxígeno y agua de las paredes internas del tazón y del serpentín. (no usar esta carga de solvente para realizar una primera reacción ya que consumirla demasiado iniciador)

7.2.- Destilación de solvente

Es necesario destilar el solvente para eliminar la humedad que pudiera tener. Para realizar esta operación se utiliza una columna empacada como se muestra en la figura 7.1.

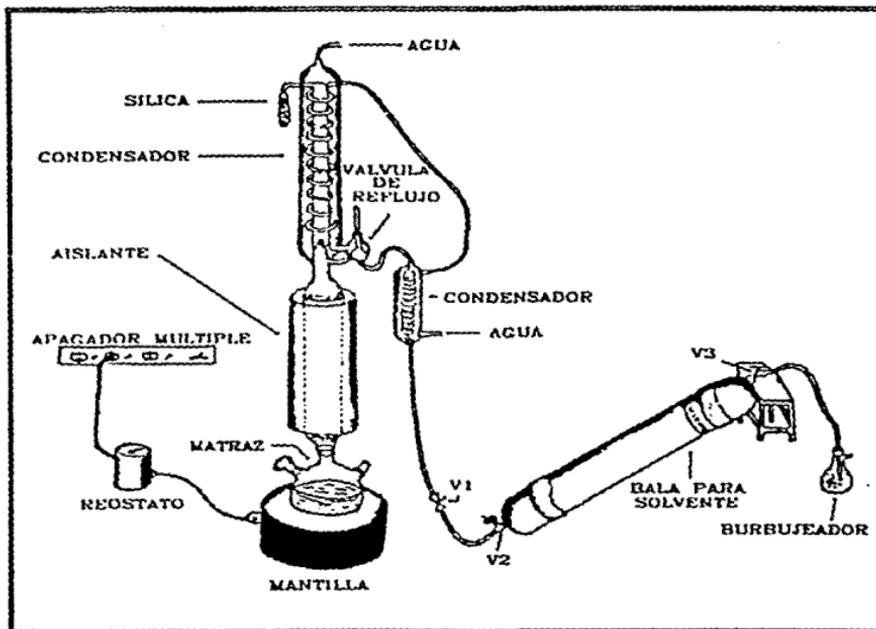


Fig. 7.1.- Sistema de Purificación de Ciclohexano

Acorde con la figura 7.1, se carga el matraz con solvente, hasta 3/4 de su volumen total, con ayuda de un vaso de precipitados (4 Lt) y un embudo grande.

Se adicionan pequeños trozos de sodio metálico, cuidando que no se expongan mucho tiempo al aire. (no es necesario adicionar cada vez que se destile).

La mantilla de calentamiento tiene un reóstato para regular la cantidad de calor suministrado.

Se hace circular agua por el condensador para efectuar el intercambio térmico con los vapores de solvente e iniciar así el reflujo total. No es necesario un flujo grande de agua.

Hay que mantener el reflujo total por lo menos una hora para que el sodio reaccione con el agua presente.

Para recoger el solvente destilado, abrir las válvulas V_{d1} , V_{d2} y V_{d3} y levantar el tapón de reflujo. (Vd, deberá abrirse un tiempo después, ya que puede sinfonarse el aceite del burbujeador)

Cuando el matraz llegue a 1/4 de su capacidad, terminamos la operación apagando el reóstato de la mantilla, cerrando las válvulas y cortando el flujo de agua del condensador.

Nota: No cargar más solvente al matraz mientras éste está caliente ya que se podría estrellar.

7.3.- Secuencia de operación del reactor.

La operación del reactor para la síntesis de un polímero involucra, en general, las siguientes etapas:

- 7.3.1 Carga del reactor
- 7.3.2 Desactivación de venenos
- 7.3.3 Reacción
- 7.3.4 Desactivación de cadenas vivas
- 7.3.5 Descarga de producto del reactor

7.3.1.- Carga del reactor.

En esta etapa consideramos:

7.3.1a) Preparación del reactor.

7.3.1b) Preparación del sistema de calentamiento.

7.3.1c) Ajuste del registrador de datos.

7.3.1d) Adición de reactivos.

7.3.1a) Preparación del reactor.

- Conectar el motor del agitador y checar el buen estado de la banda.
- Conectar los indicadores de presión y temperatura del reactor
- El reactor debe encontrarse vacío y despresurizado
- Checar el buen estado del "septum" de inyección

7.3.1b) Preparación del sistema de calentamiento.

Se cuenta con dos tipos de baño de calentamiento "ESLAB" y "LAUDA".

La preparación del sistema de calentamiento consiste de los siguientes pasos:

- 1º. Verificar que halla corriente en la toma de energía.
- 2º. Verificar el nivel del líquido en la tina del baño.
- 3º. Encender el baño (apagador on/off o botón verde)
- 4º. Regular el flujo del líquido de calentamiento con la perilla localizada al costado derecho de la tapa del baño.

5º La temperatura que aparece en la pantalla del controlador es la temperatura actual del baño.

Nota: La temperatura del reactor se lee directamente en los indicadores correspondientes. (en R₁ a la izquierda del controlador del baño y en R₂ montado en el soporte del mismo reactor). La que aparece al oprimir el botón "set-bath" o "SOL" es la temperatura programada.

Para programar la temperatura del baño tipo "Eslab"

Oprimir el botón marcado "set point" localizado sobre la pantalla del controlador y, sin dejar de oprimir:

- a) Girar la perilla "set point coarse" hasta la temperatura deseada.
- b) Girar la perilla "set point fine" para lograr un ajuste mas preciso.
- c) Para acelerar el calentamiento, presionar el botón marcado "boost heater".

Programación del baño tipo "LAUDA"

Primero oprimir el símbolo.

Fijar la temperatura deseada.

Presionar "E" (enter).

Presionar "INT" para verificar la temperatura actual del baño.

Presionar "SOL" para verificar la temperatura programada.

7.3.1c) Ajuste del registrador de datos.(para R₁)

- Encender el registrador (luz verde) 1/2 hora antes de usarse.
- Checar la velocidad de la carta, con la perilla de variación de velocidad y el swich que están a la derecha del foquito verde. No mover los botones de atenuación.
- Ajustar las plumas del registrador acorde con los indicadores digitales, con ayuda de las perillas y switches marcadas "standby/record"

7.3.1d) Adición de reactivos.

- Ver la secuencia de operación del sistema de inyección de reactivos (Sección 7.6).

7.3.2.- Desactivación de venenos.

* Esta etapa consiste en hacer una titulación de las sustancias indeseables mediante una técnica que consiste en mezclar un indicador a la masa reaccionante para luego ir adicionando el catalizador de la reacción el cual reacciona primero con los llamados "venenos" para posteriormente reaccionar con el indicador proporcionándole color a la mezcla.

* Esta operación se realiza con jeringas y la inyección se hace a través de un sello llamado "septum" para evitar la entrada de aire al sistema.

* Verificar que exista una buena agitación.

7.3.3.- Reacción.

Para que la reacción se lleve a cabo, es necesario:

- * Fijar con el baño la temperatura de arranque.
- * Regular la velocidad del agitador.
- * Asegurarse que la etapa de titulación de venenos ha terminado.

Para que la reacción dé inicio, se adiciona el catalizador activo a través del septum, con una jeringa.

Se puede saber que la reacción ha comenzado porque tanto la temperatura como la presión del reactor varían en función del tiempo, esta variación se puede ver en el graficador ó se anota en una hoja de registro.

7.3.4.- Desactivación de cadenas vivas.

Aquí se adiciona un compuesto que reaccione con las cadenas que contienen centros activos y que proteja a la solución polimérica de la degradación oxidativa.

Inmediatamente se observa un cambio en la coloración que nos indica la desactivación de dichas cadenas vivas.

Esta operación se lleva a cabo con las jeringas.

7.3.5.- Descarga de producto del reactor.

La descarga del reactor se hace por la válvula de bola situada en la parte superior del reactor.

Es recomendable enjuagar el reactor con solvente antes de realizar otra polimerización, o bien dejarlo cargado con solvente si no se va a utilizar.

7.4.- Apagado de la instalación

Cuando se deje de usar el sistema de reacción, es necesario procurar que se cumplan las siguientes condiciones para mantener en buen estado el equipo y la instalación:

- *Cerrar todas las válvulas de los tanques y balas, principalmente las de nitrógeno y butadieno.
- *Dejar las válvulas del tablero de la siguiente manera:
 - Válvulas on-off cerradas.
 - Válvulas de 3 vías en posición neutral.
- *Apagar el(los) baño(s) de temperatura
- *Apagar el(los) agitador(es) del reactor
- *Apagar todos los medidores digitales (presión y temperatura)
- *Lavar las jeringas y agujas de la siguiente manera:
 - 1° Enjuagar con acetona.
 - 2° Lavar con agua y jabón con un escobillón.
 - 3° Nuevamente enjuagar con acetona.
 - 4° Ponerlas a secar en la estufa a 60°C

7.5.- Medidas de seguridad

La seguridad en la operación del reactor se basa principalmente en el conocimiento y cuidado de toda la instalación.

La instalación no debe operarse a presiones mayores a 60 psig

Deberá tenerse un bote para eliminar los desechos

Deberán respetarse y cumplirse las advertencias y restricciones de los letreros ubicados en las instalaciones.

Procurar mantener una buena circulación de aire, abriendo las ventanas de la instalación.

Conocer la ubicación y uso de los extintores.

Procurar la presencia de 2 operarios, al menos, que puedan auxiliar en caso necesario.

Procurar limpiar lo antes posible cualquier derrame de solventes o reactivos.

Al terminar de operar, cumplir con los puntos señalados en "apagado de la instalación"

7.6.- Secuencia de operación del sistema de inyección de reactivos.

Importante: Seguir la secuencia marcada.

Para todas las operaciones partimos de que todas las válvulas on-off del tablero están cerradas. (V-10 abierta).

Verificar que las válvulas de los tanques estén abiertas.

Para seguir cada una de las operaciones específicas, se mostrara a continuación una descripción breve de dicha operación, seguida de un esquema en el cual se identifica el flujo, dirección y sentido, impuesto en esa operación .

Posterior al diagrama se presenta un recuadro donde se indica cual es la válvula que se manipula la posición que nos permite obtener el flujo mostrado en la figura referida.

Finalmente se describe la manera de controlar el flujo.

Las operaciones descritas son:

- 1.- Presionamiento del reactor.
- 2.- Carga de ciclohexano al reactor.
- 3.- Preparación del butadieno (purificación y secado).
- 4.- Carga de butadieno al reactor.
- 5.- Carga de estireno.
- 6.- Operaciones de desfogue.
- 7.- Operaciones de drenado.

7.6.1.- Presionamiento del Reactor:

Con esta operación podemos presionar el reactor deseado con atmósfera inerte de nitrógeno ya sea para trabajar a una presión dada o bien para inducir el vaciado del reactor.

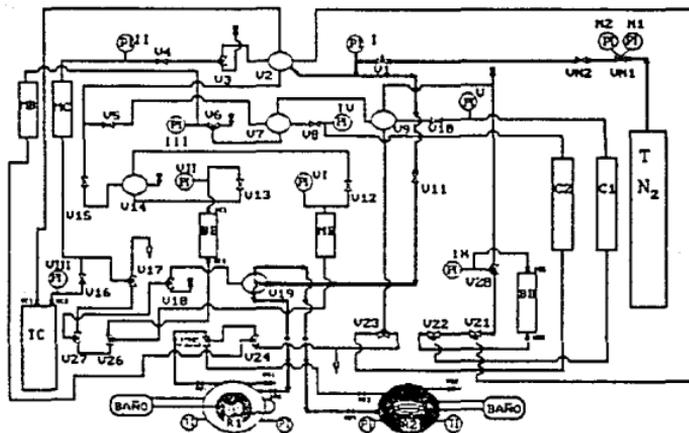


Fig 7.2.- Presionamiento de los reactores

VALVULA	POSICION
V-11	abierta
V-19	Horizontal (R1)
	Vertical (R2)

Abrir VR₂ o VR₁, según el reactor elegido y presionar observando los indicadores PI y al obtener la presión deseada cerrar VR₁ y V11.

7.6.2.- Carga de Ciclohexano:

Esta operación nos permite cargar el ciclohexano al reactor, en cantidades reguladas y en condiciones específicas. Podemos dividir la operación en etapas secuenciadas como a continuación se muestra.

7.6.2a Presionar Tanque de Ciclohexano.

7.6.2b Cargar Medidor de Ciclohexano.

7.6.2c Cargar el Reactor.

7.6.2a .- Presionar Tanque de ciclohexano.

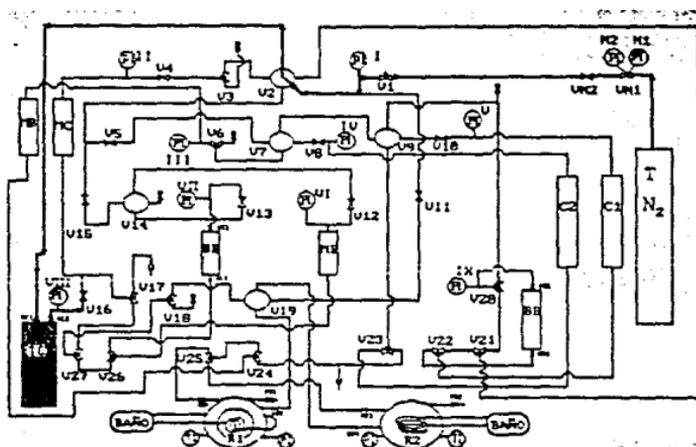


Fig.7.3.- Presionamiento del tanque de ciclohexano.

VALVULA	POSICION
V-2	a T.C.

Observar el medidor PI (VIII) y al llegar a la presión deseada, cambiar V-2 a V-3.

7.6.2b.- Cargar medidor de ciclohexano.

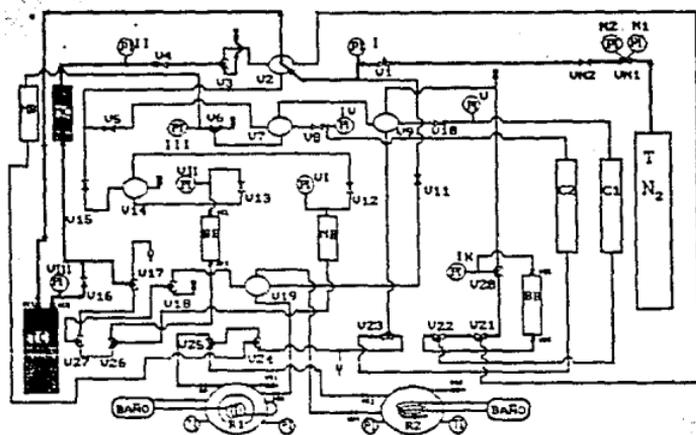


Fig.7.4.- Carga del medidor de ciclohexano.

VALVULA	POSICION
V-17	neutral
V-4	abierta
V-3	desfogue

Abrir V-16 y al alcanzar el nivel deseado en el medidor de ciclohexano, cerrar V-16 y V-4

Nota: Para regular el nivel en MC poner V-17 a drenar, recogiendo el excedente por el tubo. Al llegar al nivel de referencia poner V-17 en neutral.

7.6.2c.- Cargar el reactor.

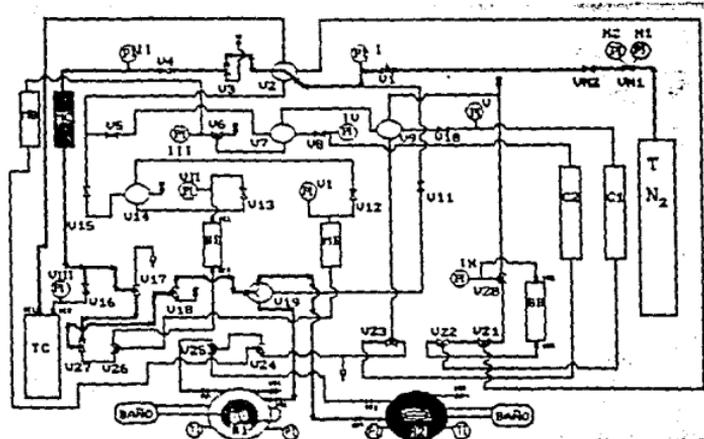


Fig. 7.5.- Carga de ciclohexano al reactor.

VALVULA	POSICION
V-18	a V-27
V-17	a V-27
V-27	a V-17
V-19	vertical (R2)
	horizontal (R1)
V-3	a V-2
V-2	a V-3
V-4	abierta

Para empezar a cargar, abrir VR₀ o VR₁ según el caso, y cerrar al llegar al nivel deseado.

Cerrar V-4 y poner V-17 en neutral.

7.6.3.- Preparación del butadieno (purificación y secado)

Esta operación nos permite tener disponible el butadieno en condiciones específicas de humedad y "venenos", requeridas para efectuar la polimerización en forma adecuada. Podemos decir que esta operación consta de los siguientes pasos:

7.6.3a Presionar bala de Butadieno.

7.6.3b Purificación y secado.

7.6.3a.- Presionar bala de butadieno.

El objetivo de presionar la bala de butadieno es hacer que éste fluya a través del sistema. Para lograr esto procedemos como se muestra.

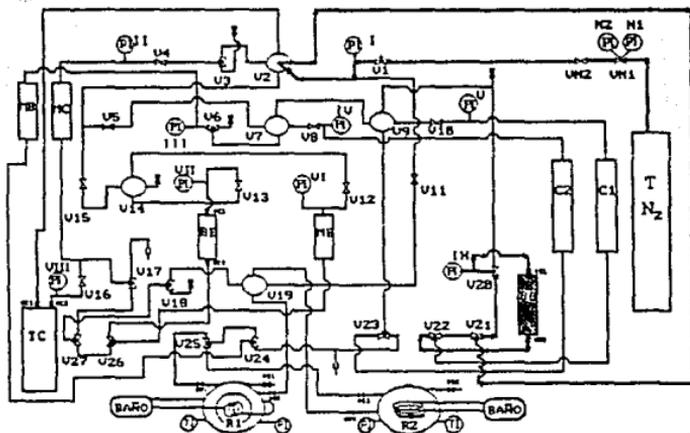


Fig. 7.6.- Presionamiento de la bala de butadieno.

VALVULA	POSICION
V-22	neutral
V-2	a V-21
V-21	a V-20
V-20	a V-21

Observar la presión en PI IX y al llegar a la presión deseada, poner V-2 a V-5.

7.6.3b.- Purificación y secado.

Para limpiar y secar el butadieno, lo hacemos pasar por dos columnas empacadas, una con alúmina y la otra con malia molecular.

Hay que mantener la presión en la bala de butadieno con la operación 7.6.3a.

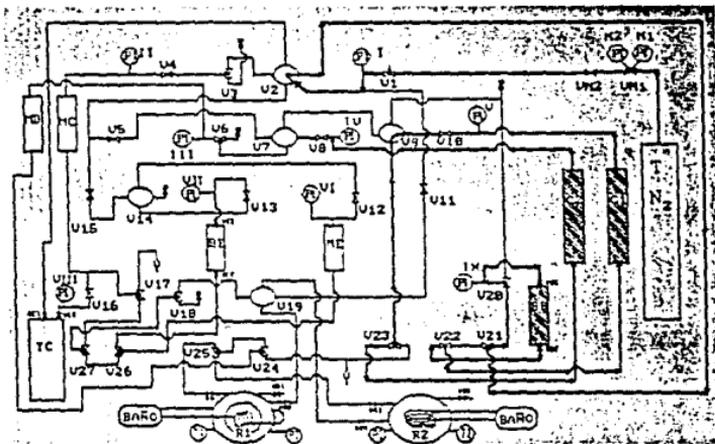


Fig. 7.7.- Purificación y secado del butadieno.

VALVULA	POSICION
V-22	a bala
V-10	abierta
V-9	Horizontal
V-23	a C ₂

7.6.4.- Carga de butadieno.

Esta operación nos permite cargar butadieno en cantidades específicas, y se divide en las siguientes etapas:

- 7.6.4a Cargar el medidor de butadieno.
 7.6.4b Cargar el reactor.

7.6.4a.- Cargar el medidor de butadieno.

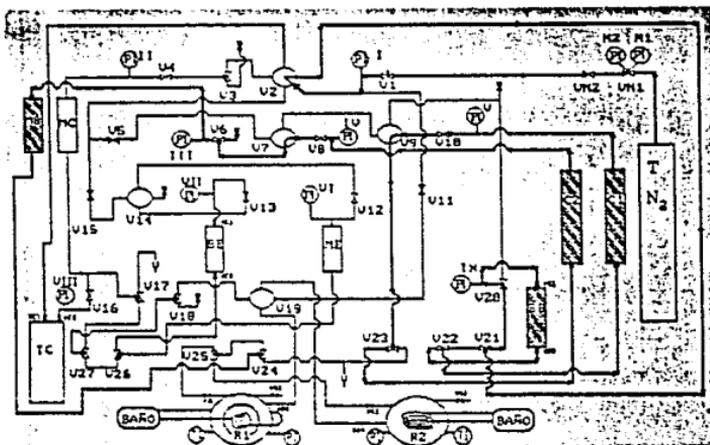


Fig. 7.8.- Carga del medidor de butadieno.

VALVULA	POSICION
V-24	neutral
V-2	a V-21
V-7	horizontal
V-8	abierta

Con V-6 a V-7 llenar el medidor, en caso de que se presione, voltear V-6 a desfogue.

Al llegar al nivel deseado, cerrar con V-8.

Para ajustar el nivel, poner V-24 en dren.

7.6.4b.- Cargar el reactor.

Comenzamos presionando el medidor de butadieno y ajustando las válvulas para dirigir el flujo.

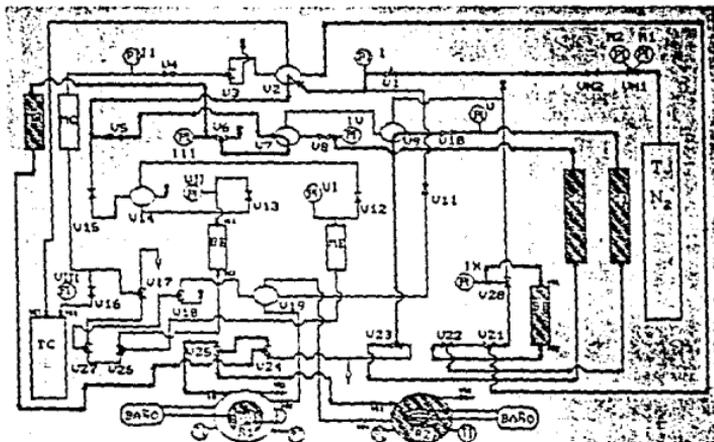


Fig. 7.9.- Carga de Butadieno al reactor.

VALVULA	POSICION
V-2	a V-5
V-7	vertical
V-6	a V-7
V-5	abierta
V-24	a V-25
V-25	al reactor

Para empezar a cargar , abrir VR₁ o VR₂ según el reactor elegido y cerrarla al terminar de cargar.

Poner V-24 y V-6 a neutral y cerrar V-5.

7.6.5.- Carga de Estireno.

Esta operación nos permite cargar el estireno al reactor en cantidades reguladas y en condiciones específicas, podemos dividir la operación en las siguientes secuencias:

- 7.6.5a Presionamiento de la bala de estireno.
- 7.6.5b Cargar el medidor de estireno.
- 7.6.5c Cargar el reactor.

7.6.5a.- Presionamiento de la bala de estireno.

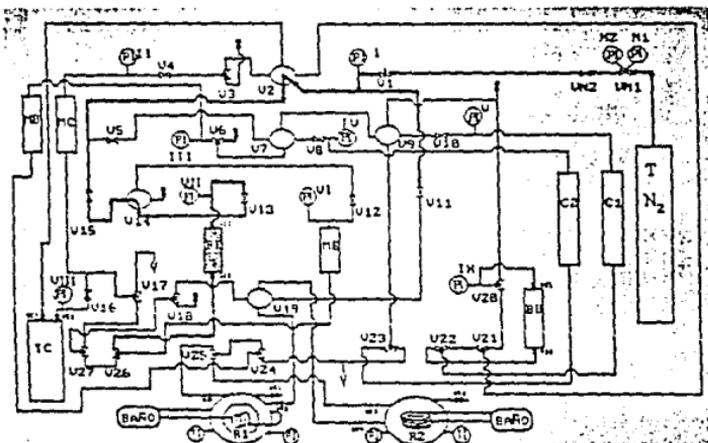


Fig. 7.10.- Presionamiento de la bala de estireno.

VALVULA	POSICION
V-26	neutral
V-14	vertical
V-13	abierta
V-2	a V-15

Abrir V-15 observando la presión en PI VII, al llegar a la presión deseada, cerrar V-13 y V-15.

7.6.5b.- Cargar el medidor de estireno.

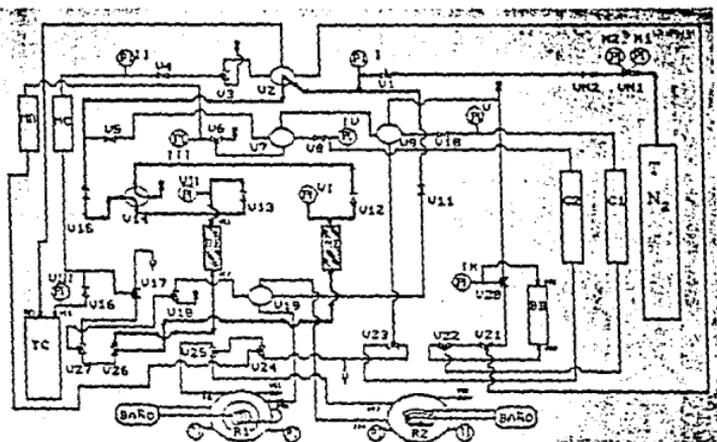


Fig. 7.11.- Carga del medidor de estireno.

VALVULA	POSICION
V-14	vertical
V-12	abierta
V-26	a B.E.

Al llegar al nivel deseado, poner V-26 en neutral.

Nota: Para ajustar el nivel:

VALVULA	POSICION
V-14	Horizontal
V-15	abierta

Poner V-26 a BE muy lentamente. Al llegar al nivel deseado, poner V-26 en neutral.

7.6.5c.- Cargar el reactor.

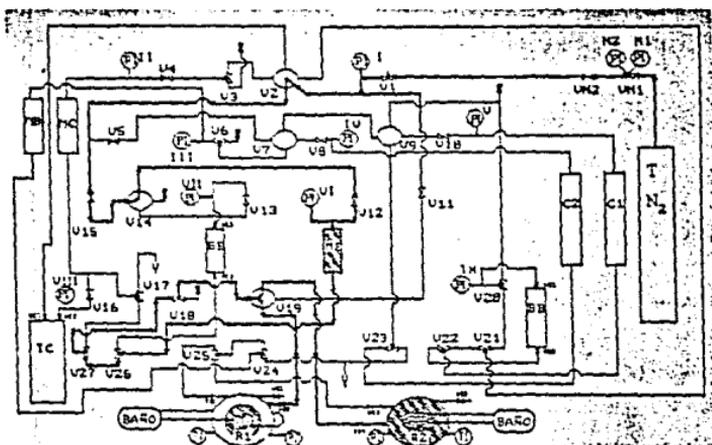


Fig. 7.12.- Carga de estireno al reactor.

VALVULA	POSICION
V-19	vertical (R2) horizontal (R1)
V-18	a V-27
V-27	a V-26
V-2	a V-15
V-14	horizontal
V-15	abierta
V-12	abierta

Para cargar, abrir VR₁ ó VR₂ según el caso y poner V-26 a V-27, al llegar al nivel deseado cerrar: VR₁, V-12 y V-15.

Poner V-26 y V-27 en neutral y proceder a cargar el ciclohexano remanente para enjuagar la línea.

7.6.6.- Operaciones de desfogue:

Con estas operaciones desplazamos el Nitrógeno y disminuimos así la presión del equipo.

- 7.6.6)i. Desfogue de columna 1
- 7.6.6)ii. Desfogue de columna 2
- 7.6.6)iii. Desfogue de bala de butadieno.
- 7.6.6)iv. Desfogue de medidor de butadieno.
- 7.6.6)v. Desfogue de bala de estireno.
- 7.6.6)vi. Desfogue de medidor de estireno.
- 7.6.6)vii. Desfogue de medidor de ciclohexano.
- 7.6.6)viii. Desfogue de reactores.
- 7.6.6)ix. Desfogue de tanque de ciclohexano.

7.6.6)i. Desfogue de columna 1.

VALVULA	POSICION
V-9	vertical
V-10	abierta

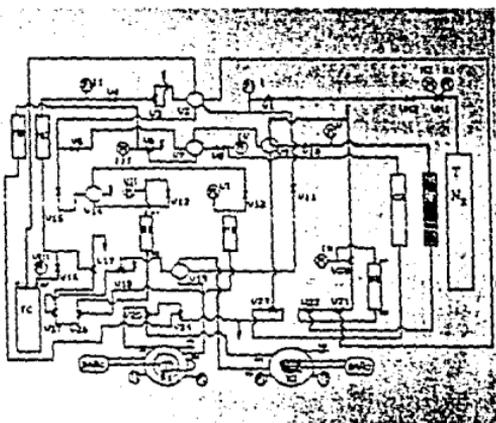


Fig. 7.13.- Desfogue de C-1.

Checar presión en el medidor PI V.

7.6.6)ii. Desfogue de columna 2.

VALVULA	POSICION
V-7	a V-9
V-9	horizontal
V-8	abierta

Checkar presión en PI IV.

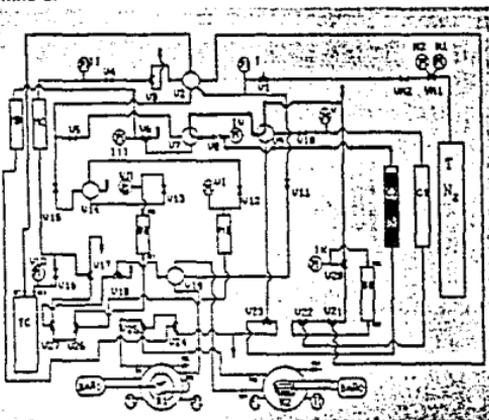


Fig. 7.14.- Desfogue de C-2

7.6.6)iii. Desfogue de bala de butadieno.

VALVULA	POSICION
V-20	a desfogue

Checkar presión en PI IX.

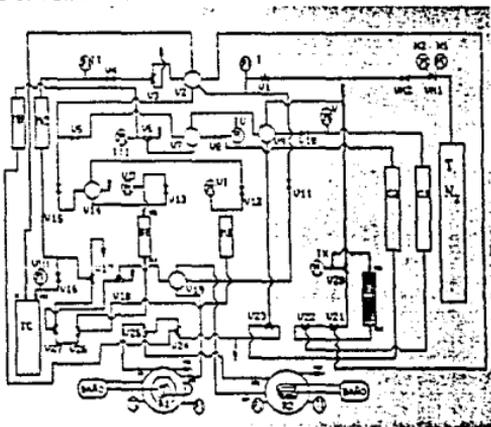


Fig. 7.15.- Desfogue de B.D.

7.6.6)iv. Desfogue de medidor de butadieno.

VALVULA	POSICION
V-6	a desfogue

Checar presión en PI III.

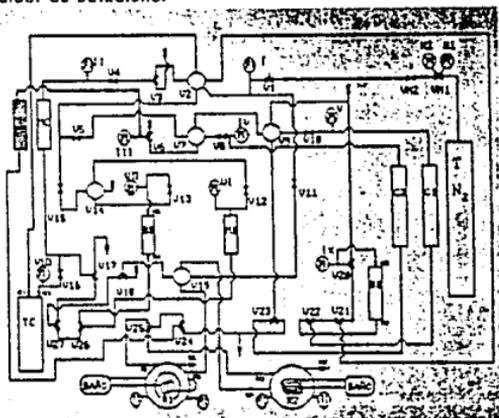


Fig. 7.16.- Desfogue de M.B.

7.6.6)v. Desfogue de bala de estireno

VALVULA	POSICION
V-14	horizontal
V-13	abierta

Checar presión en PI VII.

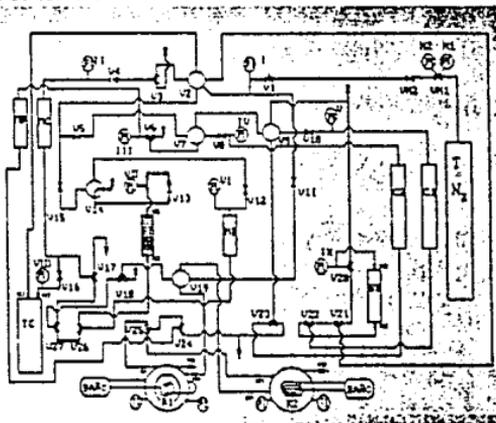


Fig. 7.17.- Desfogue de B.E.

7.6.6)vi. Desfogue de medidor de estireno.

VALVULA	POSICION
V-14	vertical
V-12	abierta

Checkar presión en PI VI.

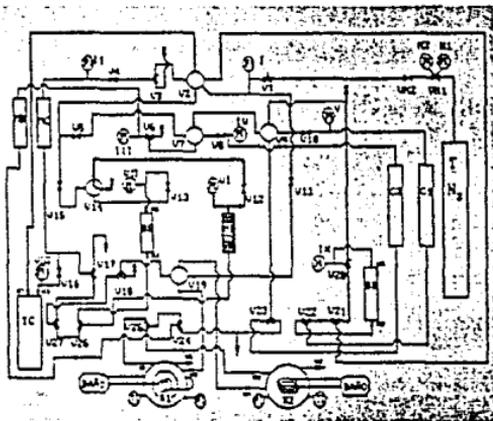


Fig. 7.18.- Desfogue de M.E.

7.6.6)vii. Desfogue de medidor de ciclohexano.

VALVULA	POSICION
V-3	a desfogue
V-4	abierta

Checkar presión en PI II.

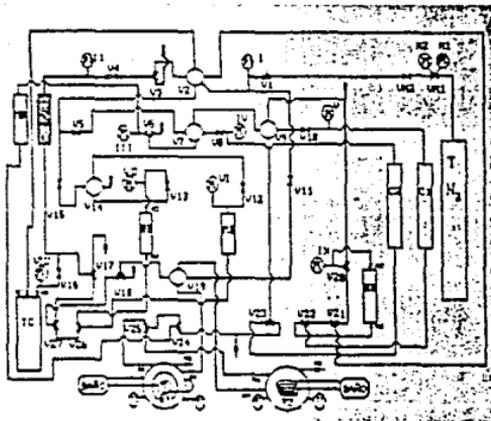


Fig. 7.19.- Desfogue de M.C.

7.6.6)viii. Desfogue de reactores.

VALVULA	POSICION
V-28	a V-27
V-19	vertical (R1)
	horizont (R2)

Abrir VR, según el caso, y
chechar la presión en PI.

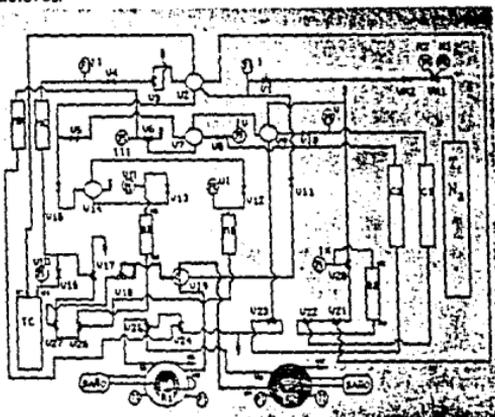


Fig. 7.20.- Desfogue de los reactores

7.6.6)ix. Desfogue de tanque de ciclohexano.

Para desfogar el tanque de ciclohexano, únicamente hay que poner la válvula de tres vías (VC-1), instalada en el tanque, en posición de desfogue.

7.6.7.- Operaciones de drenado.

Con estas operaciones conseguimos desplazar el fluido del equipo.

- 7.6.7)i. Drenado de columna 1.
- 7.6.7)ii. Drenado de columna 2.
- 7.6.7)iii. Drenado de medidor de butadieno.
- 7.6.7)iv. Drenado de medidor de ciclohexano.
- 7.6.7)v. Drenado de medidor de estireno.

7.6.7)i. Drenado de columna 1.

VALVULA	POSICION
V-2	a V-21
V-21	a V-22
V-22	a V-21
V-9	a desfoque

Abrir V-10 y observar la presión en PI V.

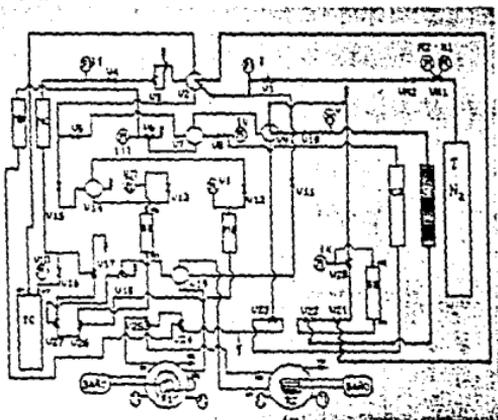


Fig. 7.21.- Drenado de C-1

7.6.7)ii. Drenado de columna 2.

VALVULA	POSICION
V-2	a V-5
V-7	horizontal
V-9	vertical
V-23	a C-2

Abrir V-5 y observar la presión en PI IV y al alcanzar una presión adecuada (aprox 60#) cerrar V-5 y poner V-23 en posición de dreno.

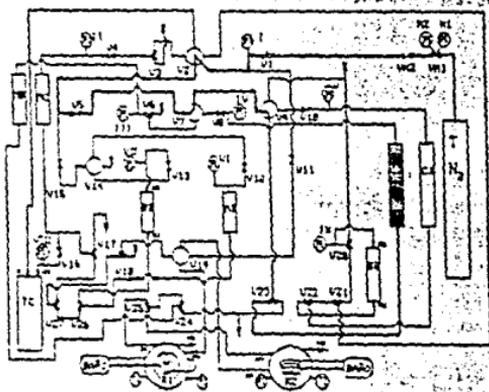


Fig. 7.22.- Drenado de C-2

7.6.7)iii. Drenado de medidor de butadieno.

VALVULA	POSICION
V-2	a V-5
V-7	vertical
V-6	a V-7
V-5	abierta

Abrir V-24 a drene lentamente.

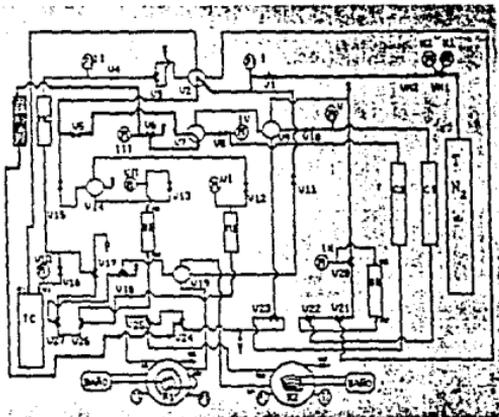


Fig. 7.23.- Drenado de M.B.

7.6.7)iv. Drenado de medidor de ciclohexano.

VALVULA	POSICION
V-2	a V-3
V-3	a V-2
V-4	abierta

Girar lentamente hacia drene la válvula V-17, e ir recogiendo el ciclohexano por el tubo amarillo.

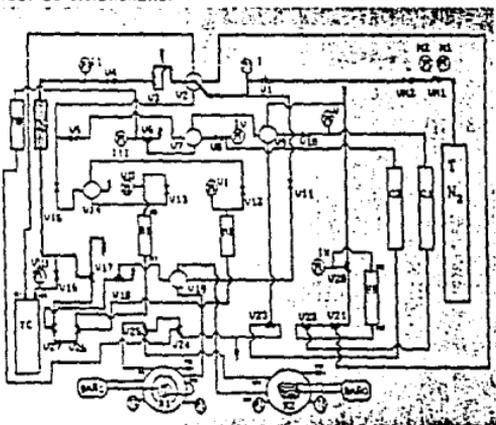


Fig. 7.24.- Drenado de M.C.

7.6.7)v. Drenado de medidor de estireno.

VALVULA	POSICION
V-2	a V-15
V-14	horizontal
V-15	abierta
V-26	a BE
V-12	abierta
V-13	abierta

El estireno se regresa, con esta operación, del medidor a la bala

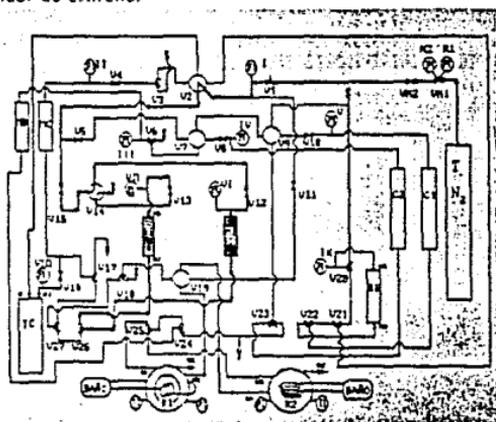


Fig. 7.25.- Drenado de M.E.

8. RESULTADOS

RESULTADOS

Con el propósito de probar el sistema descrito anteriormente, se sintetizaron una serie de polibutadienos bajo diversas condiciones de reacción y con varias formulaciones.

Los aspectos de mayor interés de estas pruebas fueron:

- * Determinar el grado de reproducibilidad del sistema construido, así como la precisión del mismo.
- * Constatar la sensibilidad del sistema a la variación de la temperatura inicial de reacción así como a la relación solvente/monómero/catalizador.

El análisis de los polímeros se llevó a cabo por medio de GPC (Gel Permeability Chromatography) en un cromatógrafo de líquidos HP 1050 con un detector de índice de refracción; las columnas empleadas fueron Shodex KF-804, KF-805 y KF-80M (empacadas con geles de poliestireno-divinilbenceno con límites de exclusión de $4 \cdot 10^5$, $4 \cdot 10^6$ y $2 \cdot 10^7$ respectivamente), la temperatura del detector es de 35°C , usando como fase móvil THF (tetrahidrofurano) con un flujo de 1 ml/min. (La eficiencia del equipo analítico fue probada y los resultados se presentan en el apéndice A)

La concentración de la muestra inyectada al cromatógrafo es aproximadamente de 4 mg de polímero/ml THF previamente filtrado con un filtro "millipore" de $0.22\mu\text{m}$.

Los datos que se especifican en las tablas de este capítulo son relacionados con la formulación, condiciones de reacción y algunas observaciones del experimento. En lo que se refiere a la formulación, se menciona el tipo de solvente y monómero utilizados así como su cantidad en volumen y su relación en peso, aproximada en números enteros, (Para obtener esta relación se consideró la densidad del butadieno de 0.62 g/ml y la densidad del ciclohexano de 0.78 g/ml), se menciona también la concentración molar del iniciador (nBL_{20}) utilizado así como el volumen empleado para activar la polimerización. Como condiciones de reacción se especifica la temperatura inicial en grados centígrados y el tiempo de reacción. En cada prueba se determinó el peso molecular promedio M_n (obtenido en base al número promedio de moléculas de monómero que hay por cadena polimérica multiplicado por el peso molecular del monómero) y la polidispersidad (M_n/M_w) que es un número adimensional y representa la magnitud de la dispersión de los pesos moleculares del polímero. (M_w es un parámetro estadístico obtenido con la distribución de las moléculas de mas alto peso molecular.)

EXPERIMENTO 1

Pruebas de repetibilidad: Para determinar el grado de repetibilidad del sistema, se sintetizaron polibutadienos bajo las mismas condiciones de reacción y con la misma formulación.

Estas pruebas fueron numeradas como Rep-01, Rep-02,.....Rep-07 y se realizaron el mismo día, los datos, se presentan en la tabla 8.1.

Tabla 8.1.- Pruebas de repetibilidad.

Formulación y condiciones de reacción		Prueba	Mn	Mn/Mw
Solvente: CHX	580 ml	Rep-01	193541	1.0197
Monómero: BUT	105 ml	Rep-02	187048	1.0223
Relación CHX/BUT	7/1	Rep-03	178107	1.0417
(nBL):	1.5x10 ⁻² M	Rep-04	180508	1.0290
Vol. nBL:	0.41 ml	Rep-05	181187	1.0227
Temperatura inicial:	70°C	Rep-06	185999	1.0231
Tiempo de reacción t:	16 min	Rep-07	179217	1.0130

El error de repetibilidad encontrado en el sistema fué del 1.93% teniendo una desviación estandar $\sigma = 5087$. Esto se muestra en la gráfica de la figura 8.1.

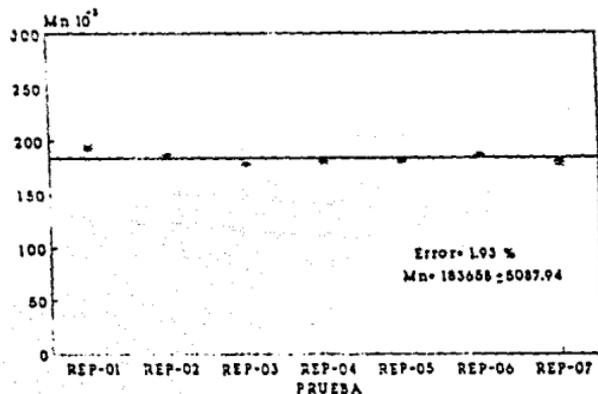


Fig. 8.1.- Gráfica de repetibilidad del sistema

EXPERIMENTO 2

El experimento 2 tuvo la finalidad de mostrar la relación existente entre el volumen del titulante (nBL_n) y el volumen del reactivo titulado, permitiéndonos predecir una cantidad de titulante para cantidades dadas de reactivos, además con esta prueba se pudo

observar como la relación en peso de solvente monómero influye en la polidispersidad del polímero. La tabla 8.2 muestra las condiciones de reacción y los resultados obtenidos para estas pruebas (pruebas A, B y C). En esta tabla se puede observar como se realizó este experimento: Primero se cargó el reactor con ciclohexano (CHX) y se tituló, neutralizando los venenos, después se aforó a un volumen determinado. (en la prueba B-1, por ejemplo, se titularon 600 ml de CHX y posteriormente se eliminaron 20 ml para tener 580 ml de CHX en el reactor) luego se adicionó el butadieno (BUT) en una cantidad tal que nos permitiera tener la relación en peso CHX/BUT deseada, se vuelve a titular para neutralizar ahora los venenos del BUT y al terminar la titulación se adiciona una cantidad específica de iniciador activo de tal manera que se obtubieran pesos moleculares similares.

Las condiciones de reacción que se mantuvieron constantes en todas las pruebas se mencionan en las observaciones (OBS) a la derecha en la tabla.

Este experimento nos permitió medir el grado de reproducibilidad del sistema y como se muestra en la gráfica de la figura 8.2 dicha reproducibilidad tiene un error de 2.6% y una $\sigma = 6612$.

Tabla 8.2.- Experimento 2

Prueba	CHX ml	nBL _{CHX} ml	BUT ml	nBL _{BUT} ml	nBL _{CHX/BUT} ml	CHX/BUT	K _n	M _n /M _w	OBS:
A-1	560	0.145	140	0.175	0.495	5/1	203634	1.0787	[nBL] = 1.94 M [indic] = 0.12 g/ml [BHT] = 0.3 g/ml vol. BHT = 5 ml tiempo de reacción = 12'48" Temperatura Inicial = 75°C
A-2	560	0.17	140	0.17	0.495	5/1	202297	1.0605	
A-3	560	0.17	140	0.155	0.495	5/1	192982	1.0580	
B-1	600-580	0.23	120	0.12	0.425	6/1	194002	1.0353	
B-2	600-580	0.21	120	0.12	0.425	6/1	189439	1.0359	
C-1	640-600	0.25	110	0.11	0.390	7/1	188567	1.0320	
C-2	640-600	0.24	110	0.10	0.390	7/1	185309	1.0262	

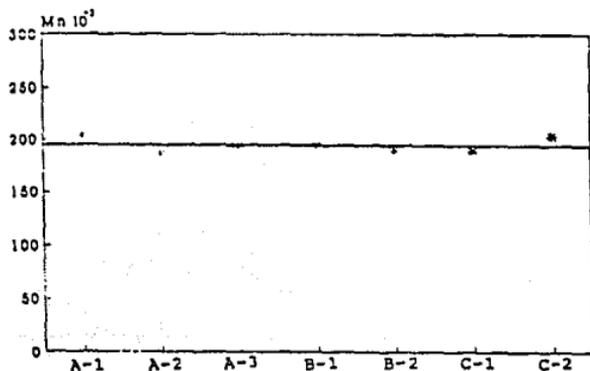


Fig. 8.2.- Gráfica de reproducibilidad del sistema

Las gráficas de las figuras 8.3 y 8.4 muestran la relación encontrada para el volumen de titulante (nBL_{m}) como función del volumen del reactivo titulado y mediante la cual podemos predecir la cantidad de titulante para cantidades dadas de reactivos. Una comparación de ambas gráficas nos permitió saber que es el butadieno quien, proporcionalmente, contribuye con más cantidad de "venenos" al sistema.

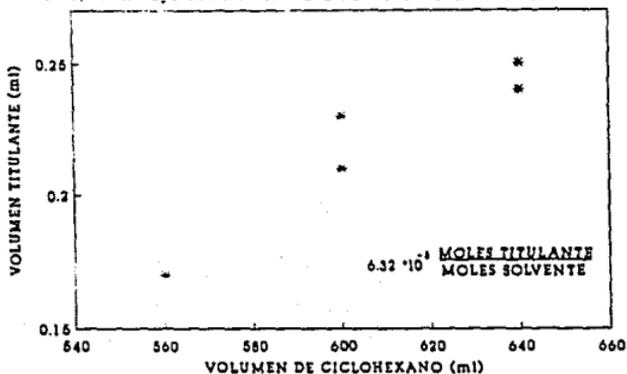


Fig. 8.3.- Gráfica de titulación de solvente (CHX)

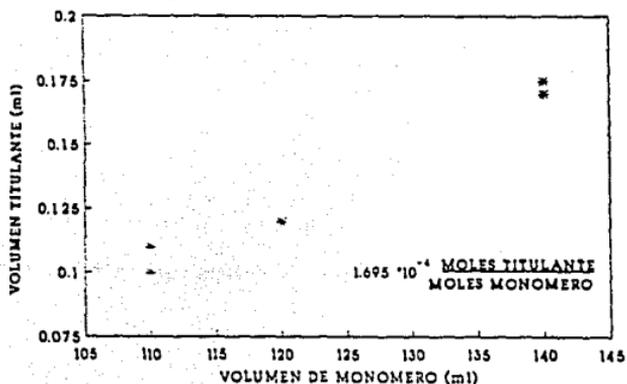


Fig. 8.4.- Gráfica de titulación de monómero (BUT)

La relación solvente monómero tiene un efecto observable en la polidispersidad del polímero obtenido. La gráfica de la figura 8.5 permite detectar este efecto y relacionar el aumento de la polidispersidad con los problemas de transferencia de masa provocados por una disminución de la relación solvente/monómero en la mezcla reactiva.

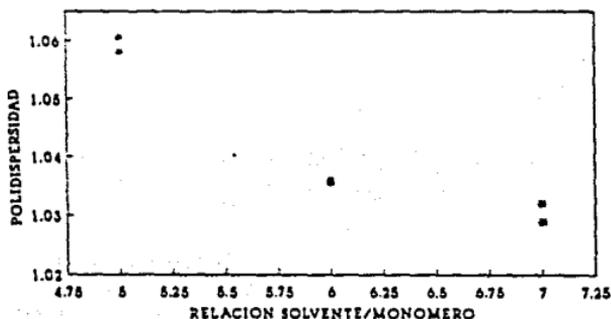


Fig. 8.5.- Gráfica del efecto de la relación CHX/BUT

EXPERIMENTO 3

El comportamiento, con respecto al tiempo, de la presión y la temperatura durante las reacciones fué detectado y registrado, obteniéndose así los perfiles de presión y temperatura de cada reacción.

En general se observa un disparo en la temperatura al inicio de la reacción el cual nos indica la exotermicidad de ésta; se alcanza un pico máximo y entonces comienza a descender hasta el final de la reacción. La presión también se incrementa al inicio de la reacción, aunque de manera más discreta. Este aumento de la presión es debido a la presión de vapor del butadieno, ya que por su volatilidad y el incremento de la temperatura se enriquece de butadieno la fase vapor, pero al consumirse el butadieno disuelto en fase líquida, el butadieno de la fase vapor es arrastrado a la fase líquida con la consiguiente disminución de la presión del sistema.

Para percibir el efecto de la temperatura inicial de la polimerización se realizaron una serie de pruebas (pruebas D, E y F) en las cuales se trabajó con temperaturas iniciales diferentes con la misma formulación y el mismo tiempo de reacción. Los datos de estas corridas se exponen en la tabla 8.3.

Durante la realización de estas pruebas se tuvo la necesidad de trabajar con un iniciador (nBL) de otro lote, el cual tenía diferente concentración este efecto se compensó al variar adecuadamente el volumen agregado.

Tabla 8.3.- Experimento 3

Prueba	Indic ml	(nBL) ml	nBL ₁ ml	nBL ₂ ml	Temp. _{inicial} °C	CHX/BUT	Mn	Mw/Mn	OBS:
D-1	0.3	1.89M	0.56	0.41	60	7/1	169301	1.0265	CHX 580 ml
D-2	0.3	1.89M	0.48	0.41	60	7/1	179412	1.0282	BUT 105 ml
D-3	0.3	1.89M	0.39	0.41	60	7/1	167380	1.0286	[Indic]=0.012 g/ml
E-1	0.8	1.89M	0.28	0.41	70	7/1	188138	1.0308	[BHT]=0.3 g/ml
E-2	0.8	1.89M	0.28	0.41	70	7/1	178346	1.0288	Vol BHT 3.0 ml
F-1	1.0	1.94M	0.38	0.40	75	7/1	219047	1.0308	
F-2	1.0	1.94M	0.56	0.40	75	7/1	216295	1.0318	tiempo de reacción = 2712"

De los perfiles de temperatura y presión obtenidos en el graficador para las pruebas D, E y F (apandice B) se determinaron a un tiempo $t = 1.6 \text{ min}$ ($1'36''$) las velocidades de aumento de temperatura (dT/dt) para diferentes temperaturas iniciales de reacción, midiendo la pendiente de la recta tangente a la curva en dicho punto, estos datos son los de la tabla 8.4.

Tabla 8.4.- Velocidades de aumento de temperatura

TEMP. °C	(dT/dt) _{t=1.6min} °C/min	TEMP. °C	TEMP. °C
60	1.813	61.5	80.6
60	1.875	61.7	81.0
60	1.500	61.2	79.4
70	6.250	77.0	105.3
70	6.506	77.5	108.3
75	13.75	88.0	118.7
75	13.44	87.0	118.0

La gráfica de la figura 8.6 representa el efecto que tiene la temperatura inicial en la velocidad de aumento de la temperatura (dT/dt), así se ve que la reacción es más veloz en cuanto se aumenta la temperatura inicial.

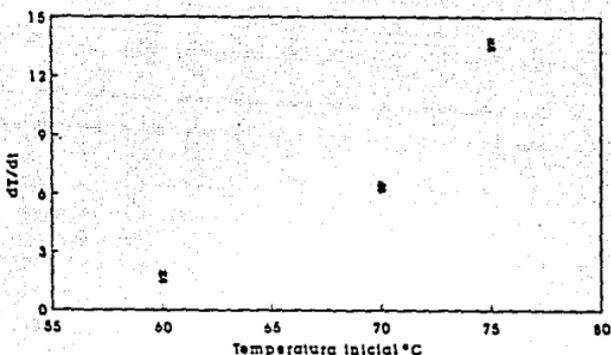


Fig. 8.6.- Gráfica del efecto de la temperatura inicial

EXPERIMENTO 4

Este experimento nos permitió verificar la relación existente entre la cantidad de iniciador ($nBL_{inicial}$) y el peso molecular del polímero obtenido. Aquí se mantuvieron todas las condiciones iniciales de reacción idénticas y se comprobó que el peso molecular fué inversamente proporcional a la cantidad de iniciador agregado, los datos se muestran en la tabla 8.5 y se representan en la gráfica de la figura 8.7.

Tabla 8.5.- Experimento 4

Prueba	[nBL]	nBL ml	nBL _{inicial} ml	Mn	Mn/Mw	OBSERVACIONES:
G-1	1.94 M	0.170	0.85	98882	1.0290	Ciclohexano 580 ml Butadieno 120 ml Relación CHX/BUT. 7/1 [Indic] = 0.012 g/ml Vol. Indic. 0.8 ml [BMT] = 0.3 g/ml Volumen BMT 5 ml tiempo de reacción = 12'45" Temperatura _{inicial} 75°C
G-2	1.94 M	0.160	0.85	104926	1.0487	
G-3	1.94 M	0.170	0.85	95222	1.0274	
H-1	0.92 M	0.490	0.90	193008	1.0460	
H-2	0.92 M	0.780	0.90	187725	1.0572	
H-3	0.92 M	0.870	0.90	188668	1.0373	
H-4	0.92 M	0.750	0.90	186476	1.0405	
I-1	0.92 M	0.800	1.80	96850	1.0562	
I-2	0.92 M	0.770	1.80	112372	1.0359	
J-1	0.92 M	0.459	1.30	144498	1.0490	
J-2	0.92 M	0.461	1.30	133715	1.0279	
K-1	0.51 M	1.709	1.65	179029	1.0812	
K-2	0.51 M	1.168	1.65	208597	1.0368	
L-1	0.51 M	1.520	2.20	108989	1.0407	
L-2	0.51 M	1.270	2.30	106550	1.0211	
L-3	0.51 M	1.220	2.30	106339	1.0201	

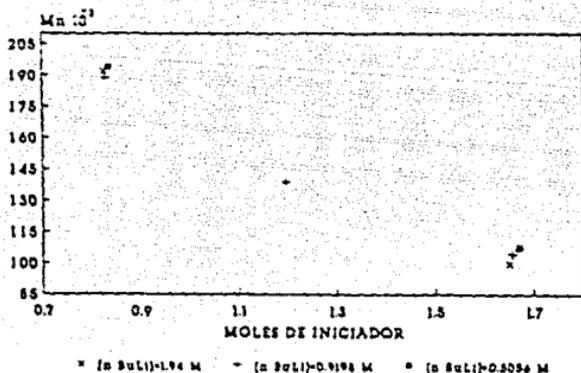


Fig. 8.7.- Gráfica del efecto de la cantidad de iniciador

EXPERIMENTO 5

Aquí se trabajó con la finalidad de verificar el efecto del solvente en la polimerización.

Se prepararon polibutadienos bajo las mismas condiciones de reacción y variando el solvente, siendo los utilizados ciclohexano y hexano. Las condiciones de reacción se listan a continuación: Temperatura inicial = 70°C; tiempo de reacción = 25 minutos; volumen de solvente = 580 ml; volumen de monómero = 105 ml; [nBL] = 1.69 M.; volumen nBL = .5 ml. Los resultados de estas pruebas se reportan en la tabla 8.6.

Tabla 8.6.- Experimento 5

TIPO DE SOLVENTE	Mn
HEXANO	77326
HEXANO	81988
CICLOHEXANO	128755
CICLOHEXANO	138638

Estos datos se representan en la gráfica de la figura 8.8 y es muy notorio que la reactividad es mayor en ciclohexano que en hexano pues con el mismo tiempo de reacción el avance de ésta es menor en hexano obteniéndose polímeros de mas bajo peso molecular.

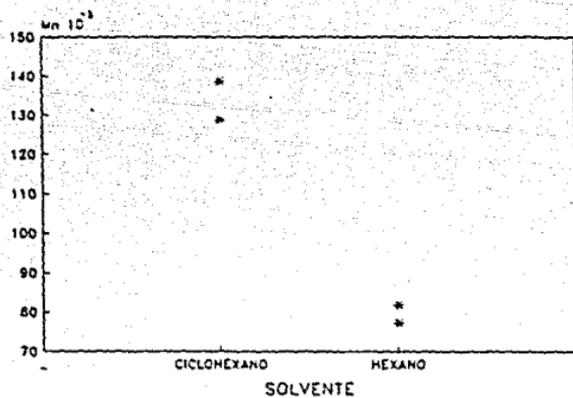


Fig. 8.8.- Gráfica del efecto del tipo de solvente

9. CONCLUSIONES
Y
RECOMENDACIONES

RECOMENDACIONES

Con el propósito de tener un mejor control sobre las variables importantes del sistema de polimerización se mencionan algunas modificaciones como son:

• Automatización de operaciones clave:

- Adición de iniciador
- Adición de monómero
- Adición de desactivante.

para tener un error sistemático eliminando el error humano

• Control de la agitación:

Que consistiría en adaptar un método de control con el cual pudiera tener una agitación más adecuada (que vaya aumentando conforme transcurre la reacción y se hace más viscosa la mezcla reactiva), que permitiera mejorar la transferencia de masa.

• Controlar el Intercambio de calor:

De tal manera que se pudiera guiar el desarrollo de una reacción a través de un perfil deseado de temperaturas.

CONCLUSIONES

El sistema descrito en esta obra, fué diseñado e instalado en el Laboratorio de Investigación de Industrias Negromex S.A. y permitió llevar a cabo, con un error en la reproducibilidad del 2.6% y en la repetibilidad del 1.93%, las operaciones contempladas que fueron:

- I) Purificación de solvente.
- II) Purificación de monómero.
- III) Adición al reactor de cantidades conocidas de solvente, monómero, iniciador y modificadores.
- IV) Intercambio de calor entre la fase de reacción y los alrededores.
- V) Neutralización de venenos.
- VI) Agitación adecuada de la mezcla de reacción.
- VII) Descarga del producto y limpieza del reactor.

La sensibilidad y la versatilidad del sistema quedaron de manifiesto al realizar varias pruebas variando las condiciones de reacción y observando las siguientes relaciones:

Condición de reacción variable	Efecto:
Relación Solvente/Monómero	Polidispersidad del polímero
Cantidad de iniciador	Peso molecular
Temperatura inicial	Velocidad de reacción
Tipo de solvente	Reactividad

Todo lo antedicho nos permite tener una alta seguridad de que el sistema opera adecuadamente permitiendo tener el control sobre las condiciones de reacción y sobre las cantidades de reactivos, lo cual es muy importante puesto que establece una base firme para estudios posteriores más específicos.

10-BIBLIOGRAFIA

CITAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- Halasa, F., Adel, "Recent Advances in anionic polymerization".-- Rubber Chem. & Tech., 54(1), 67-103 (1981).
- 2.- Roderic, P., Quirk "Recent advances in anionic polymerization".-- Adv. Polym. Sci., 65(1), (1985).
- 3.- Halasa, F., Adel, *Op. Cit.*, pp. 201,202 y 204.
- 4.- "El mundo de los plásticos en Ingeniería".-- México, D.F., Instituto Mexicano del Plástico Industrial, Trabajos del Seminario de 1989.
- 5.- Morton, G. "Anionic polymerizations": chapter 5: Vinylpolymerization.-- 1969.-- pp. 118-133.
- 6.- Maurice, M. "Anionic polymerization principles & practice".-- New York, U.S.A. : Academic Press Inc., 1983.-- p.93.
- 7.- Erusalimskii, B.I. "Ionic polymerization".-- New York, U.S.A. : Macmillan Co., 1979.-- Chapters 1,4 & 5.
- 8.- Maurice, M., *Op. Cit.*, pp. 74.

BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTARIA

Chemical Abstracts: Subjet Index 1970-1990.

Ishizu, A., *et. al.* "Techniques used in purification: Removal of water".-- Makromol. Chem. Rapid Commun., 4(20), (1983).

Guevara, S., Gustavo. "Cuantificación de venenos en ciclohexano y venenos totales en la polimerización de butadieno a nivel laboratorio", I.N.S.A., Documento interno LI 045-89.

Phillips Petroleum Company, "The polydiene process, a solution process for making synthetic rubber", Phil-Ad. VII, 1979.

Stirred Reactor, "Operating Manual Model 'C'".-- C.E.M.C.O., May 20, 1985.

APENDICE A

PRUEBAS DE REPRODUCIBILIDAD DEL EQUIPO ANALITICO

PRUEBAS DE REPRODUCIBILIDAD DEL EQUIPO ANALÍTICO

El equipo analítico utilizado es un cromatógrafo de líquidos HP 1050 con un detector de índice de refracción.

La eficiencia en la reproducibilidad se probó preparando cinco muestras de un mismo lote y analizándolas bajo las mismas condiciones. Los resultados son los siguientes:

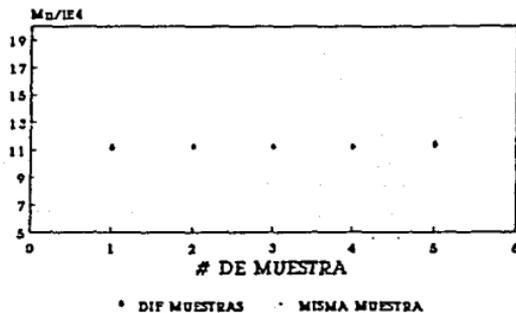
MUESTRA	Mn	
GPC-1	111696	$Mn_{prom} = 112394$ $\sigma = 841.4$
GPC-2	112487	
GPC-3	111790	Error = 0.748%
GPC-4	112010	
GPC-5	113955	

Para medir el grado de repetibilidad una muestra fué analizada cinco veces bajo las mismas condiciones. Los resultados fueron:

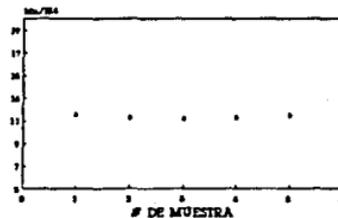
MUESTRA	Mn	
GPC-5A	113955	$Mn_{prom} = 112401$ $\sigma = 836.318$
GPC-5B	112440	
GPC-5C	111915	Error = 0.744%
GPC-5D	112064	
GPC-5E	111603	

Estos resultados nos indican que tenemos una muy buena eficiencia en el método analítico el cual tiene un error no mayor al 0.8% (Figura A-1).

REPRODUCIBILIDAD DEL GPC
ANALISIS COMPARATIVO DEL MISMO LOTE



REPRODUCIBILIDAD DEL GPC
ANALISIS DE UN LOTE



REPRODUCIBILIDAD DEL GPC
ANALISIS DE UNA MUESTRA DE UN LOTE



Fig. A-1.- Gráficas de reproducibilidad del equipo analítico

A P E N D I C E B

PERFILES DE PRESION Y TEMPERATURA

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

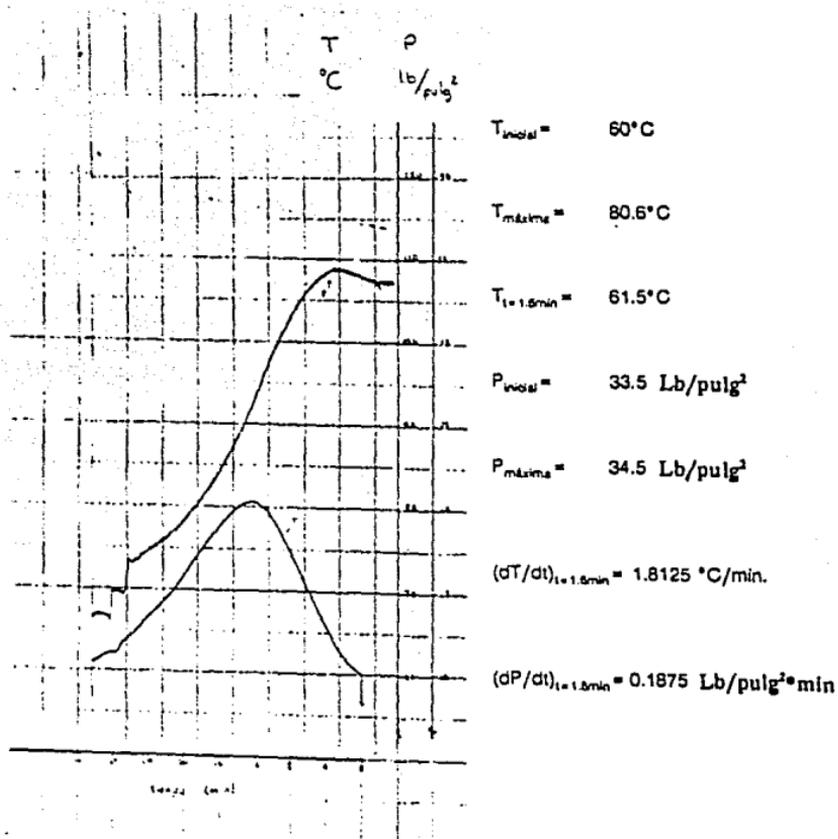


Fig. B.1.- PERFILES DE TEMPERATURA Y PRESION
EXPERIMENTO 2 -PRUEBA D-1

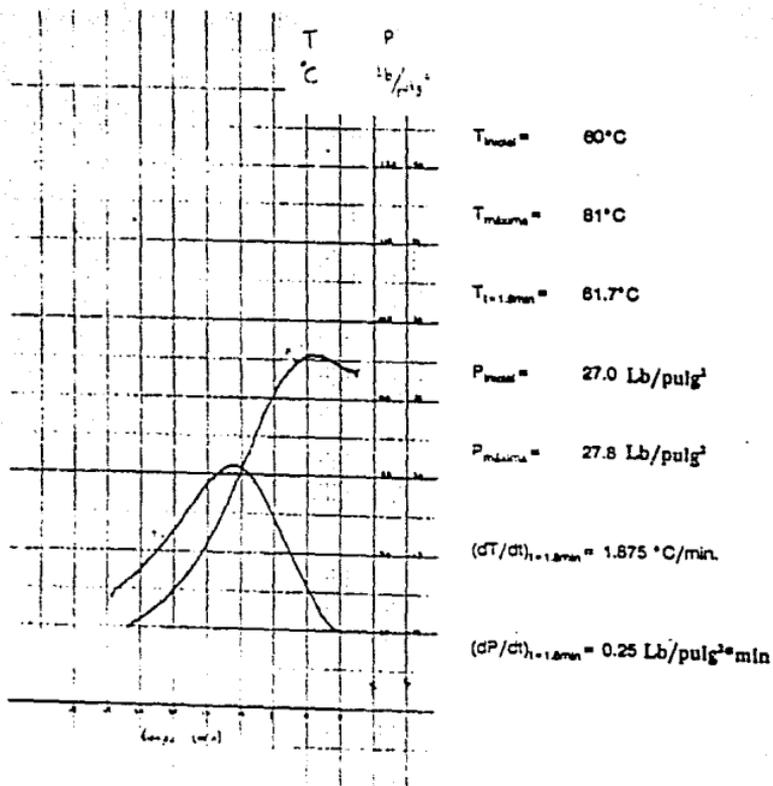


Fig. B-2.- PERFILES DE TEMPERATURA Y PRESION
EXPERIMENTO 2 -PRUEBA D-2

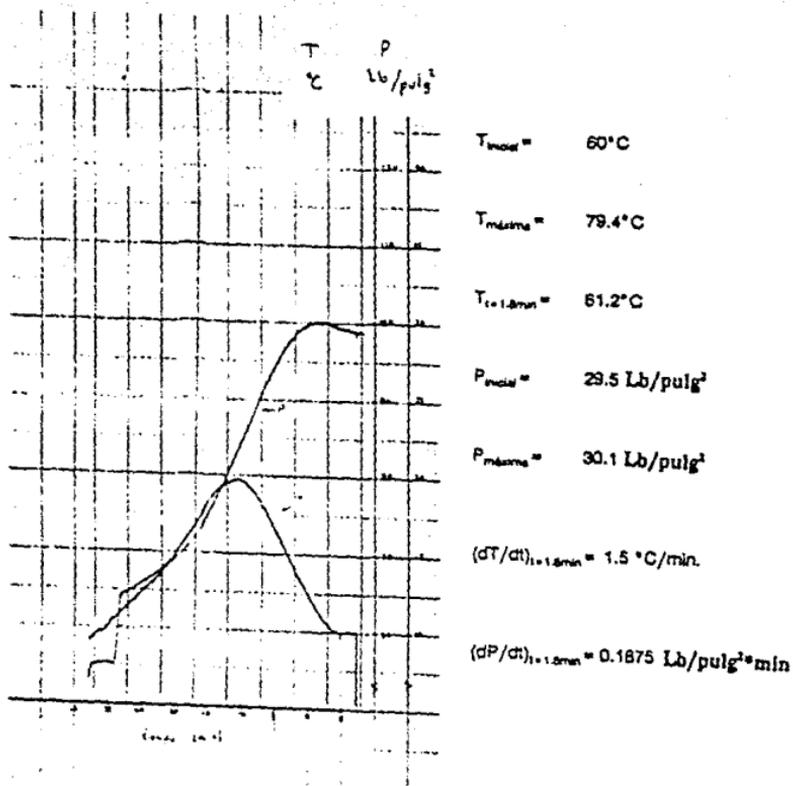
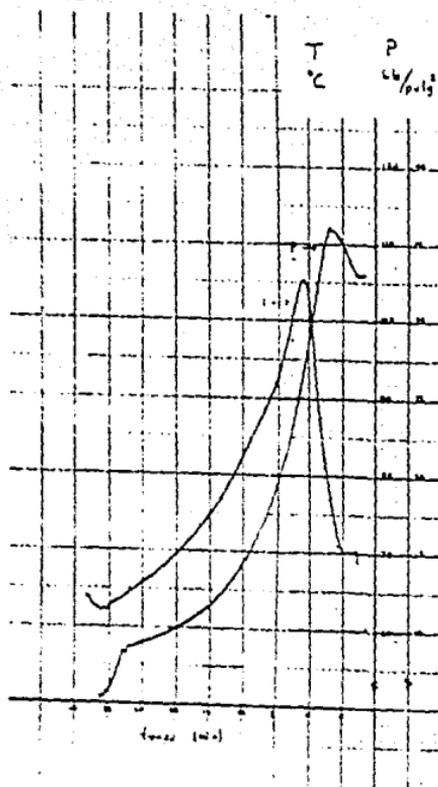


Fig. B-3.- PERFILES DE TEMPERATURA Y PRESION
EXPERIMENTO 2 -PRUEBA D-3



$$T_{inicial} = 70^{\circ}C$$

$$T_{maksima} = 105.3^{\circ}C$$

$$T_{t=1.5min} = 77^{\circ}C$$

$$P_{inicial} = 33 \text{ Lb/pulg}^2$$

$$P_{maksima} = 36.1 \text{ Lb/pulg}^2$$

$$(dT/dt)_{t=1.5min} = 6.25^{\circ}C/min.$$

$$(dP/dt)_{t=1.5min} = 1.1825 \text{ Lb/pulg}^2 \cdot min$$

Fig. B.4.- PERFILES DE TEMPERATURA Y PRESION
EXPERIMENTO 2 -PRUEBA E-1

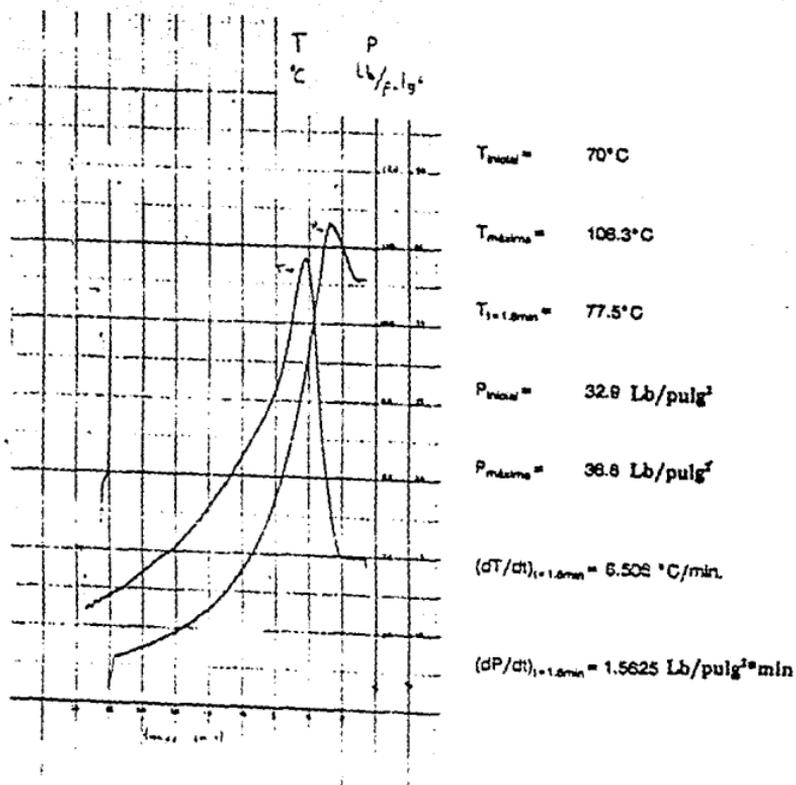
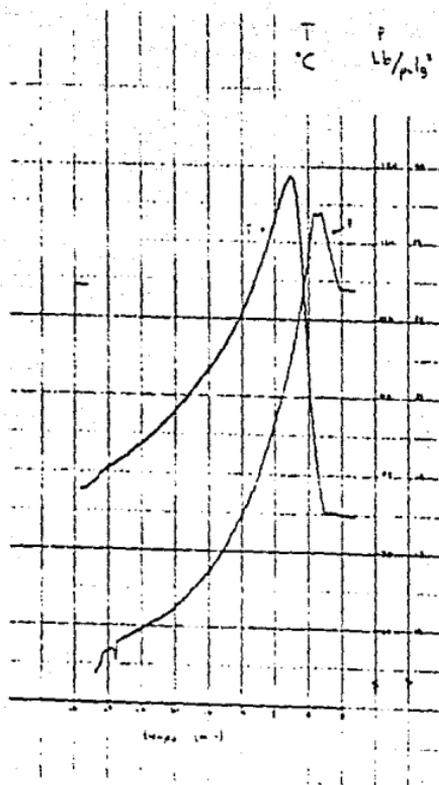


Fig. B.5.- PERFILES DE TEMPERATURA Y PRESION
EXPERIMENTO 2 -PRUEBA E-2



$$T_{inicial} = 75^{\circ}\text{C}$$

$$T_{máxima} = 118.7^{\circ}\text{C}$$

$$T_{t=1.6\text{min}} = 68^{\circ}\text{C}$$

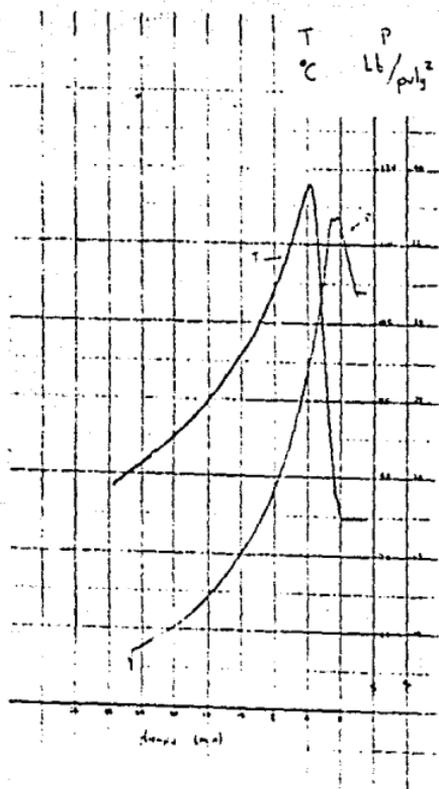
$$P_{inicial} = 32 \text{ Lb/pulg}^2$$

$$P_{máxima} = 36.9 \text{ Lb/pulg}^2$$

$$(dT/dt)_{t=1.6\text{min}} = 13.75^{\circ}\text{C/min.}$$

$$(dP/dt)_{t=1.6\text{min}} = 2.375 \text{ Lb/pulg}^2 \cdot \text{min}$$

Fig. B.6.- PERFILES DE TEMPERATURA Y PRESION
EXPERIMENTO 2 -PRUEBA F-1



$$T_{\text{máx}} = 75^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{máximo}} = 118^{\circ}\text{C}$$

$$T_{t=1.0\text{min}} = 87^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{máx}} = 32 \text{ Lb/pulg}^2$$

$$P_{\text{máximo}} = 36.8 \text{ Lb/pulg}^2$$

$$(dT/dt)_{t=1.0\text{min}} = 13.44 \text{ }^{\circ}\text{C/min.}$$

$$(dP/dt)_{t=1.0\text{min}} = 2375 \text{ Lb/pulg}^2 \cdot \text{min}$$

Fig. B.7.- PERFILES DE TEMPERATURA Y PRESION
EXPERIMENTO 2 -PRUEBA F-2

APENDICE C
REPORTES DEL CROMATOGRAFO DE LIQUIDOS

REPORTES DEL CROMATOGRÁFO DE LÍQUIDOS

Los reportes que se presentan a continuación son los resultados analíticos, del cromatógrafo de líquidos, de los polímeros preparados en el sistema de polimerización.

Estos reportes proporcionan la siguiente información:

Un cromatograma de la muestra analizada, aquí el tiempo de elución nos permite calcular el peso molecular del polímero inyectado, donde el "pico" del cromatograma representa la señal del detector que en este caso es de índice de refracción.

A la derecha del cromatograma se localiza una curva de distribución de pesos moleculares (curva oscura) y otra curva (campana de Gauss) que representa la integración de todos los puntos del cromatograma.

Abajo se muestra la curva de integración de los estándares con el peso molecular como una función del tiempo de elución.

Por último aparecen listadas las especificaciones del "file" (nombre dado al archivo de la computadora) y los resultados del análisis:

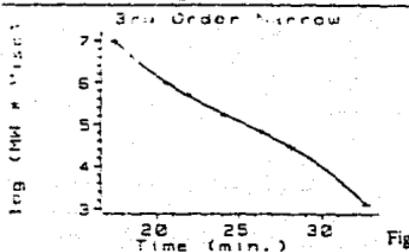
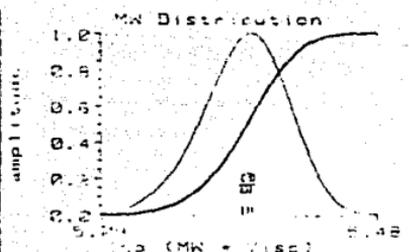
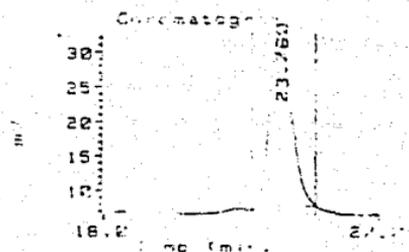
M_n es el peso molecular promedio calculado como el promedio de los monómeros de las cadenas poliméricas multiplicado por el peso molecular del monómero.

M_w es un parámetro estadístico obtenido con la distribución de las moléculas de más alto peso molecular.

M_p es el peso molecular del polímero cuyo tiempo de elución es igual al del punto más alto del pico del cromatograma.

$D = M_w/M_n$ es la polidispersidad del polímero y es un número adimensional que representa la magnitud de la dispersión de los pesos moleculares del polímero.

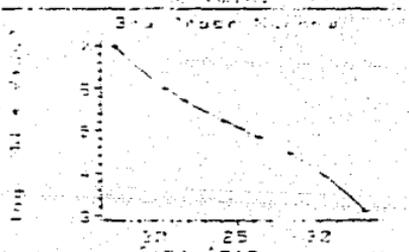
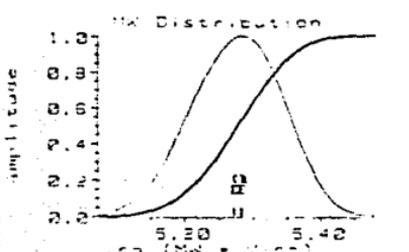
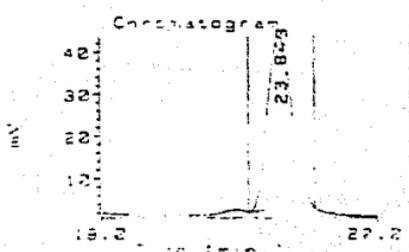
M_z y M_v son parámetros estadísticos auxiliares en el análisis de copolímeros.



Data File : DATA: PRUEBA: REP-01
 Cellb. file : DATA: ESTINSA.V
 Method file : DATA: TEST.M
 Date/Time : 15 Mar 91 12:24 pm
 Seq/Box/Inj : 0 / 0 / 1
 Operator : JAC

IS :	193541	IS :	199855
IS :	197350	IS :	0
IS :	201103	IS :	1.0197

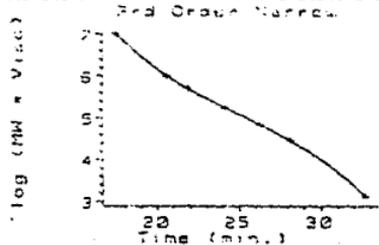
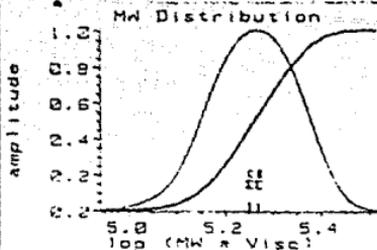
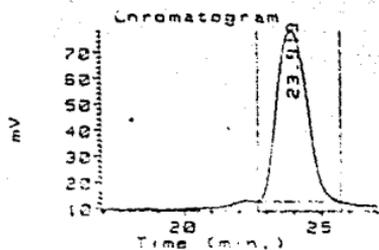
Fig. C-1.- Reporte del cromatógrafo de líquidos (GPC)



Data File : DATA: PRUEBA: REP-02
 Cellb. file : DATA: ESTINSA.V
 Method file : DATA: TEST.M
 Date/Time : 15 Mar 91 1:31 pm
 Seq/Box/Inj : 0 / 0 / 1
 Operator : JAC

IS :	19248	IS :	19248
IS :	19227	IS :	0
IS :	19348	IS :	1.0225

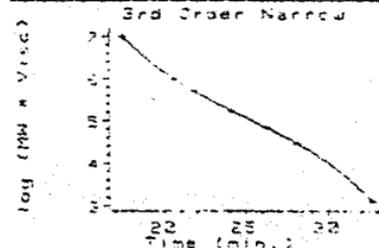
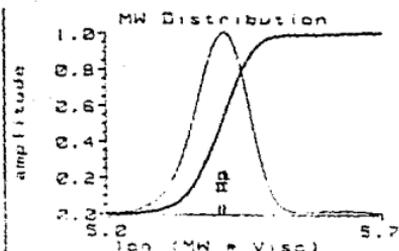
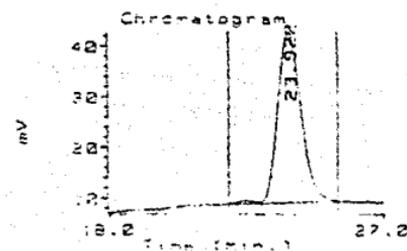
Fig. C-2.- Reporte del GPC



Data File : DATA: PRUEBA: REP-03
 Data File : DATA: ESTINSA.V
 Method File : DATA: LTEST.M
 Date/Time : 20 Mar 91 12:35 pm
 Sample Vol : 0.657 g
 Operator : JADL

M1	178107	M2	185893
M3	185533	M4	
M5	192919	D	1.0417

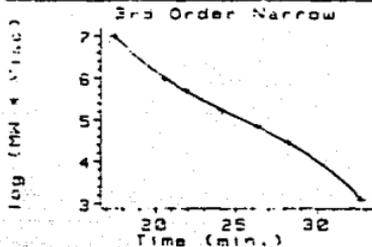
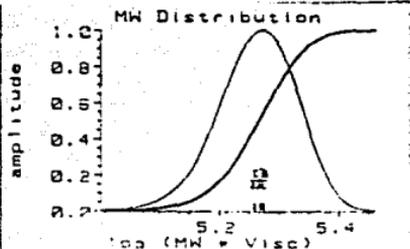
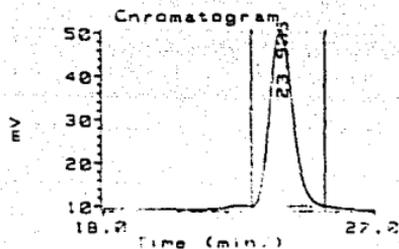
Fig. C-3.- Reporte del GPC



Data File : DATA: PRUEBA: REP-04
 Data File : DATA: ESTINSA.V
 Method File : DATA: LTEST.M
 Date/Time : 20 Mar 91 3:58 pm
 Sample Vol : 0.674 g
 Operator : JADL

M1	192508	M2	196287
M3	195748	M4	
M5	191720	D	1.0292

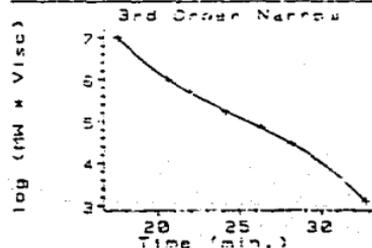
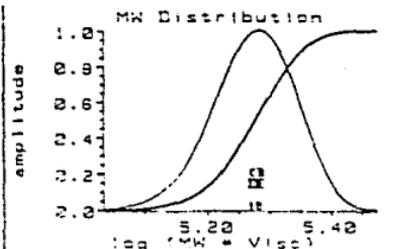
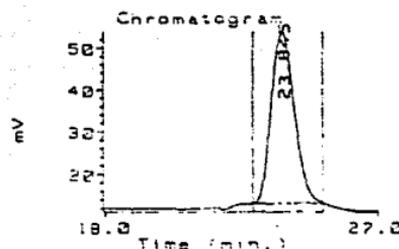
Fig. C-4 Reporte del GPC



Date file : DATA: PRUEBA: REP-06
 Calib. file : DATA: ESTINSA.V
 Method file : DATA: LCTEST.M
 Date/Time : 15 Mar 91 3:55 pm
 Seq/Ret/In : 0/ 69/ 1
 Operator: JAOL

Mn	181187	Mw	187533
Mz	185328	DV	1.0227
Mz	189328	DV	1.0227

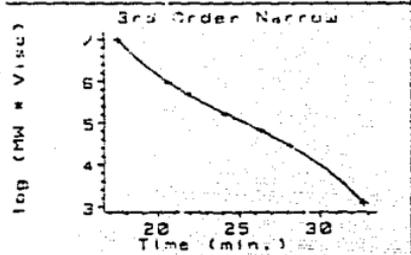
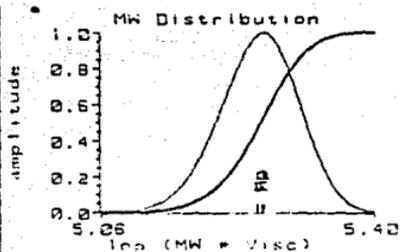
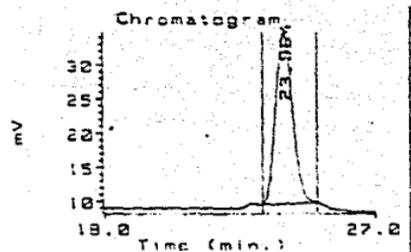
Fig. C-5.- Reporte del GPC



Date file : DATA: PRUEBA: REP-06
 Calib. file : DATA: ESTINSA.V
 Method file : DATA: LCTEST.M
 Date/Time : 25 Mar 91 12:56 pm
 Seq/Ret/In : 0/ 180/ 2
 Operator: JAO

Mn	185938	Mw	192496
Mz	190288	DV	1.0231
Mz	194494	DV	1.0231

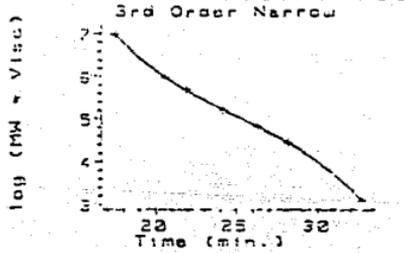
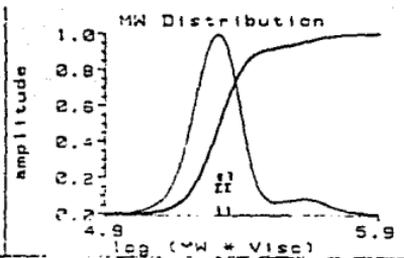
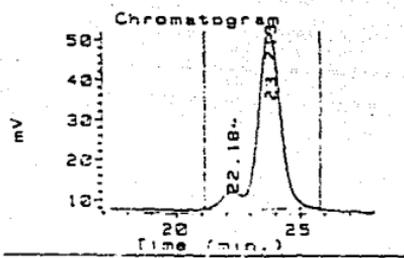
Fig. C-6.- Reporte del GPC



Data file : DATA: PRUEBA: REP-07
 Cellb. file : DATA: ESTINSA.V
 Method file : DATA: LCTEST.M
 Date/Time : 18 Mar 91 12:05 pm
 Sep/Bot/Inj : 0 / 72 / 1
 Operator: JAOL

Mn	179217	Mp	182790
Mz	181542	Mw	182790
	193826	D	1.0130

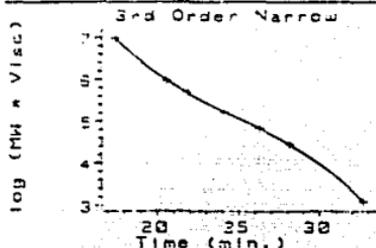
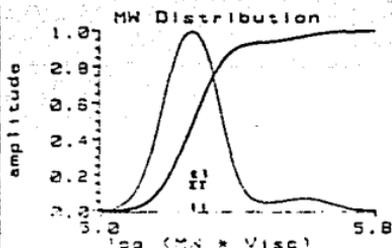
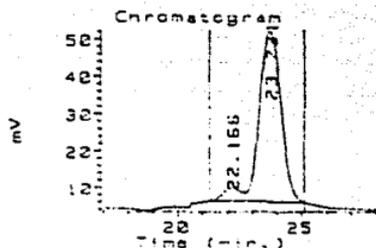
Fig. C-7 Reporte del GPC



Data file : DATA: PRUEBA: A-1
 Cellb. file : DATA: ESTINSA.V
 Method file : DATA: LCTEST.M
 Date/Time : 2 Apr 91 1:00 pm
 Sep/Bot/Inj : 2 / 123 / 0
 Operator: JAOL

Mn	203524	Mp	202894
Mz	219556	Mw	202894
	243728	D	1.0787

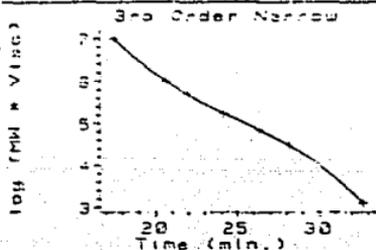
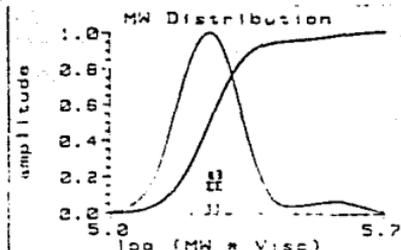
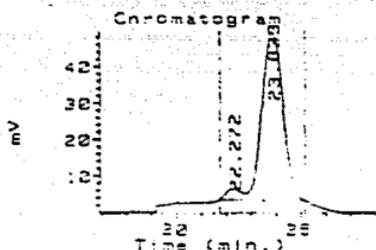
Fig. C-8.- Reporte del GPC



Data file : DATA: PRUEBA: A-2
 Calib. file : DATA: ESTINSA.V
 Method file : DATA: LCTEST.M
 Date/Time : 2 Apr 91 1:36 pm
 Sample/Inj : 0/100/0
 Operator : JACD

M = 203287 M_w = 201064
 P = 215591 M_v = 0
 H = 234012 D = 1.0503

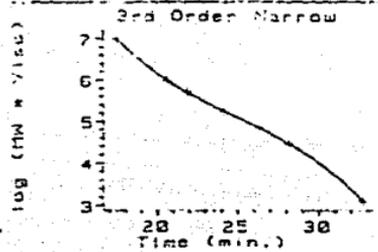
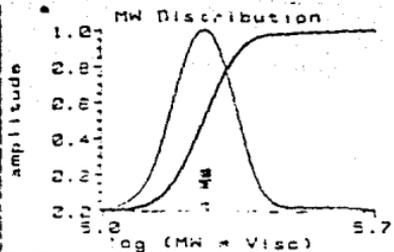
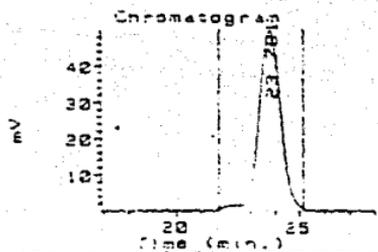
Fig. C-9.- Reporte del GPC



Data file : DATA: PRUEBA: A-3
 Calib. file : DATA: ESTINSA.V
 Method file : DATA: LCTEST.M
 Date/Time : 2 Apr 91 2:06 pm
 Sample/Inj : 0/100/0
 Operator : JACD

M = 192982 M_w = 192510
 P = 202628 M_v = 0
 H = 210233 D = 1.0502

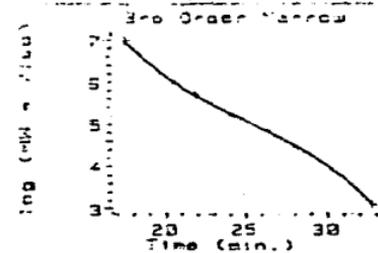
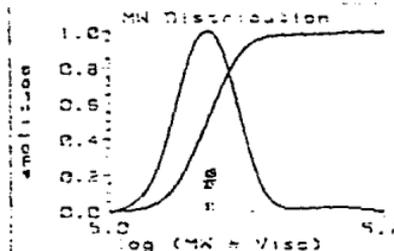
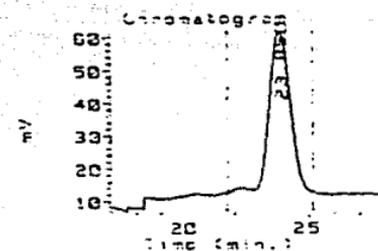
Fig. C-10 Reporte del GPC



Data file : DATA: PRUEBA: B-1
 Data file : DATA: ESTINSA.V
 Method file : DATA: LCTEST.M
 Date/Time : 2 Sep 91 2:35 pm
 Seq/Ret/Inj : 01/002/0
 Operator: JAO

Mn	194002	Mw	197735
Mz	200858	Dv	2
Mz	229141	Dv	1.0353

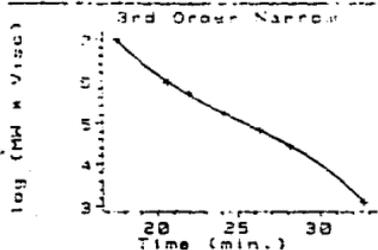
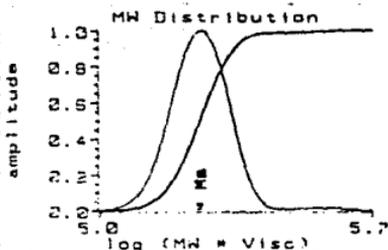
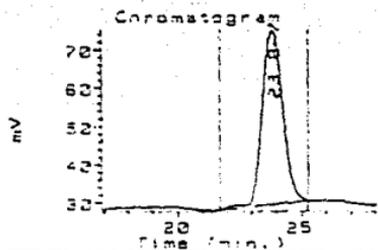
Fig. C-11.- Reporte del GPC



Data file : DATA: PRUEBA: B-2
 Data file : DATA: ESTINSA.V
 Method file : DATA: LCTEST.M
 Date/Time : 2 Sep 91 3:05 pm
 Seq/Ret/Inj : 01/002/0
 Operator: JAO

Mn	189439	Mw	191589
Mz	190237	Dv	0
Mz	205219	Dv	1.0359

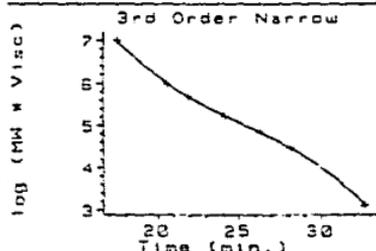
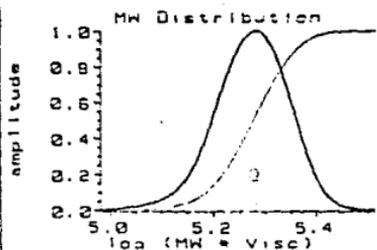
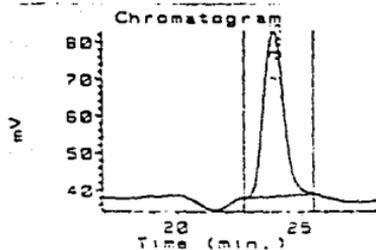
Fig. C-12.- Reporte del GPC



Data file : DATA: PRUEBA: C-1
 Calib. file : DATA: ESTINSA.V
 Method file : DATA: LCTEST.M
 Date/Time : 2 Apr 91 4:05 pm
 Seq/Bot/Inj : 0/1/0/0
 Operator: JAOL

Mn : 189567 Mp : 191742
 Mw : 194636 Mv : 0
 Mz : 201778 D : 1.0320

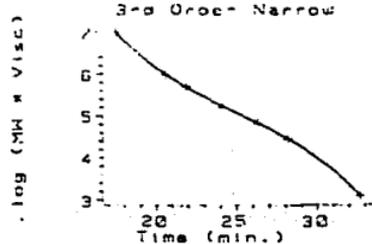
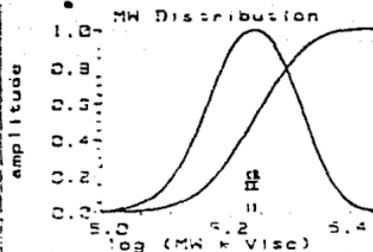
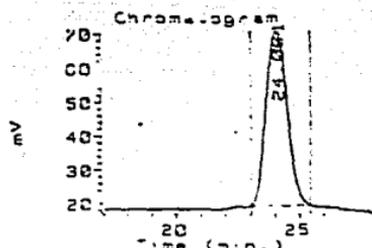
Fig. C-13 Reporte del GPC



Data file : DATA: PRUEBA: C-2
 Calib. file : DATA: ESTINSA.V
 Method file : DATA: LCTEST.M
 Date/Time : 2 Apr 91 4:38 pm
 Seq/Bot/Inj : 0/2/1
 Operator: JAOL

Mn : 195309 Mp : 190438
 Mw : 190158 Mv : 0
 Mz : 194882 D : 1.0252

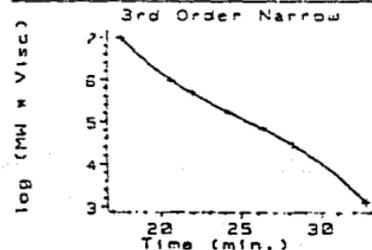
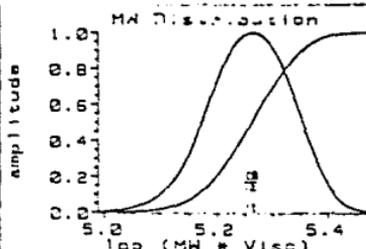
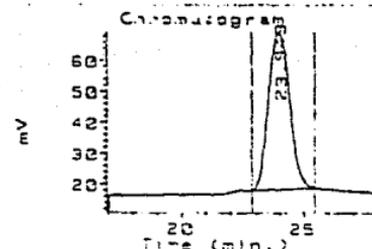
Fig. C-14. Reporte del GPC



Data file : DATA: PRUEBA: D-1
 Calib. file : DATA:STDIR456.V
 Method file : DATA:LCTEST.M
 Date/Time : 15 Feb 91 12:51 pm
 Seq./Bot./Inj : 0 / 26 / 1
 Operator : JAO

Mn	169301	Mp	173645
Mz	173793	MV	0
Mz	178251	CV	1.0265

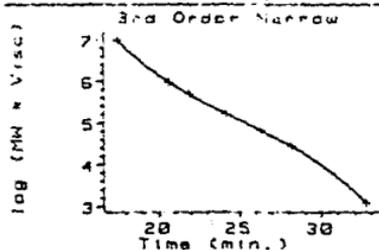
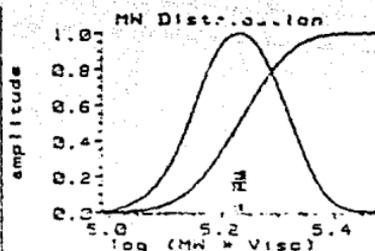
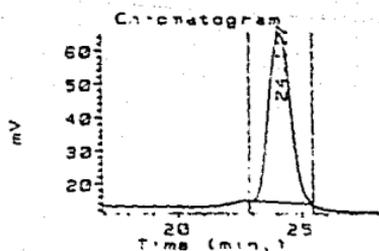
Fig. C-15.- Reporte del GPC



Data file : DATA: PRUEBA: D-2
 Calib. file : DATA:STDIR456.V
 Method file : DATA:LCTEST.M
 Date/Time : 15 Feb 91 1:18 pm
 Seq./Bot./Inj : 0 / 27 / 1
 Operator : JAO

Mn	179412	Mp	183147
Mz	184491	MV	0
Mz	189531	CV	1.0293

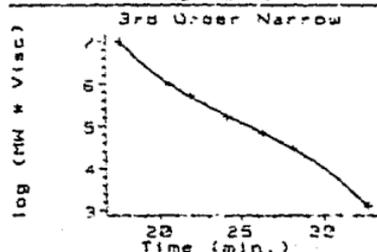
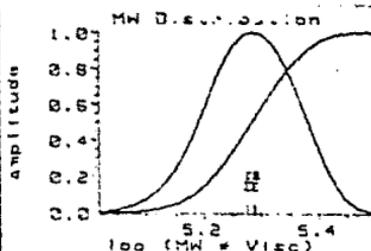
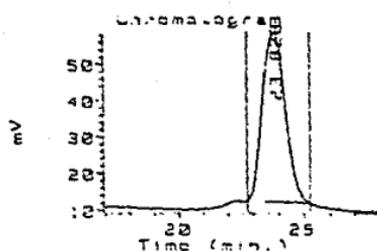
Fig. C-16 Reporte del GPC



Data file : DATA: PRUEBA: D3
 Calib. file : DATA: STDIR456.V
 Method file : DATA: LCTEST.M
 Date/Time : 19 Feb 91 3:06 pm
 Seq/Bot/Inj : 0 / 29 / 1
 Operator : JAOL

M5	167388	Mp	170492
M2	172173	DV	0
Mz	176973	DV	1.0286

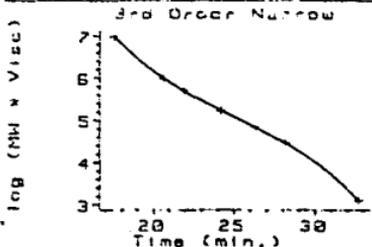
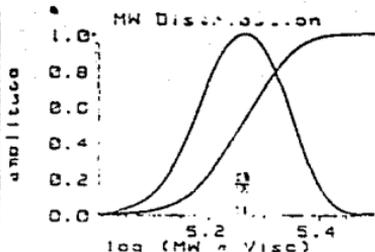
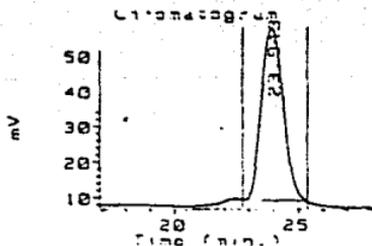
Fig. C-17.- Reporte del GPC



Data file : DATA: PRUEBA: E-1
 Calib. file : DATA: STDIR456.V
 Method file : DATA: LCTEST.M
 Date/Time : 19 Feb 91 3:32 pm
 Seq/Bot/Inj : 0 / 29 / 1
 Operator : JAOL

M5	188138	Mp	193379
M2	193826	DV	0
Mz	199675	DV	1.0388

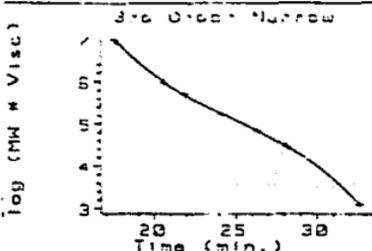
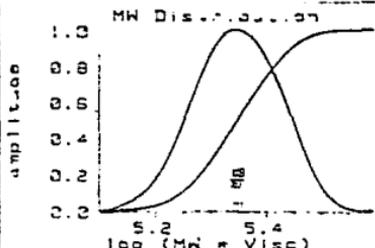
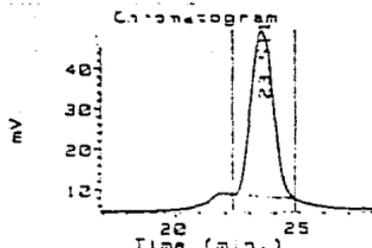
Fig. C-18.- Reporte del GPC



Data file : DATA: PRUEBA: E-2
 Calib. file : DATA: STDIR:455.V
 Method file : DATA: LCTEST.M
 Date/Time : 19 Feb 91 3:58 pm
 Sta/Bot/Inj : 8/ 32/ 1
 Operator : JCOL

MS	178346	IP	104170
MS	183486	IP	0
MS	188577	IP	1.0288

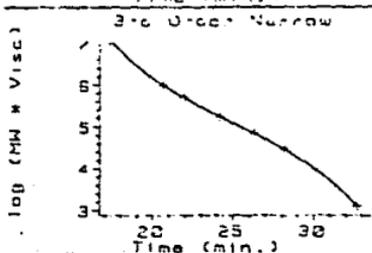
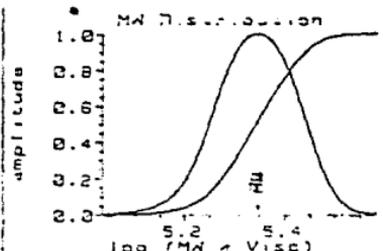
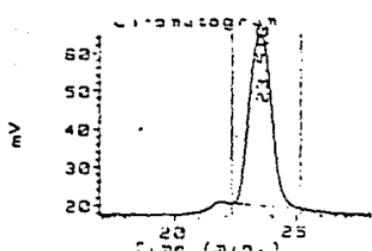
Fig. C-19 Reporte del GPC



Data file : DATA: PRUEBA: F-1
 Calib. file : DATA: ESTINGA.V
 Method file : DATA: LCTEST.M
 Date/Time : 2 Feb 91 12:36 pm
 Sta/Bot/Inj : 8/ 32/ 2
 Operator : JCOL

MS	219247	IP	222128
MS	225780	IP	0
MS	231500	IP	..2388

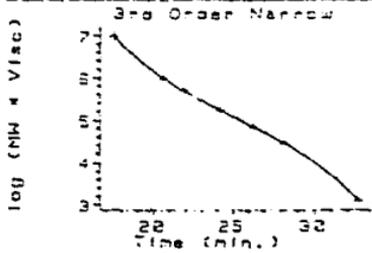
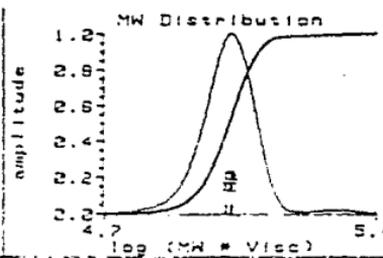
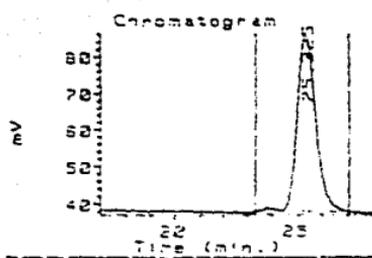
Fig. C-20- Reporte del GPC



Data File : DATA: PRUEBA: F-2
 Calib. File : DATA: ESTINSA.V
 Method File : DATA: LCTEST.M
 Date/Time : 2 Apr 91 12:26 pm
 Seq/Bot/Inj : 2/31/2
 Operator : JOL

MS	216295	Mo	221173
MS	223184	Mo	0
MS	230018	D	1.0318

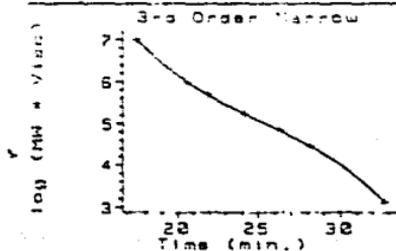
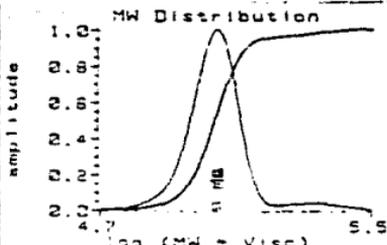
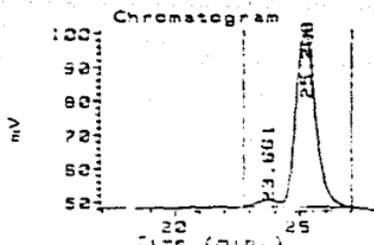
Fig. C-21.- Reporte del GPC



Data File : DATA: PRUEBA: G-1
 Calib. File : DATA: ESTINSA.V
 Method File : DATA: LCTEST.M
 Date/Time : 2 Apr 91 12:24 pm
 Seq/Bot/Inj : 2/31/2
 Operator : JOL

MS	98882	Mo	102615
MS	101749	Mo	0
MS	104538	D	1.0252

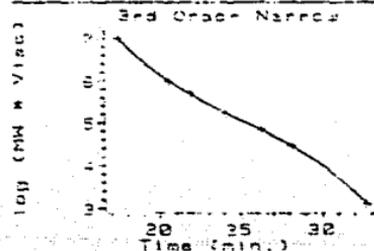
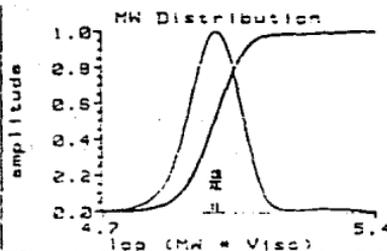
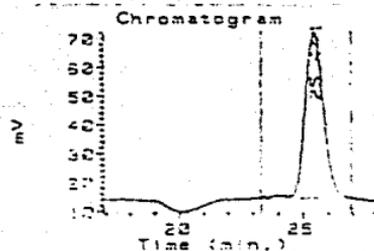
Fig. C-22 Reporte del GPC



Data file : DATA: PRUEBA: G-2
 Callb. file : DATA: ESTINSA.V
 Method file : DATA: LCTEST.M
 Date/Time : 3 Sep 91 12:48 pm
 Seq/Bot/Inj : 2/102/ 3
 Operator : JAOL

H1 : 104926 H2 : 127378
 H3 : 118041 H4 : 1.3487
 H5 : 117113

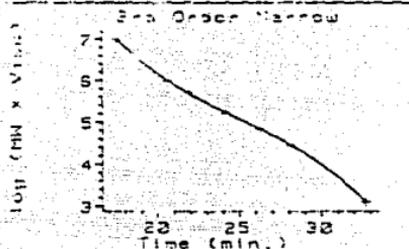
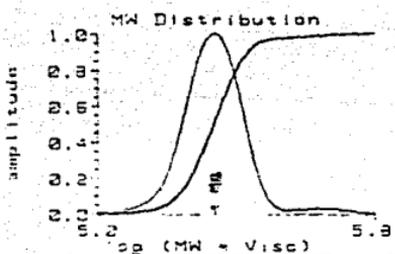
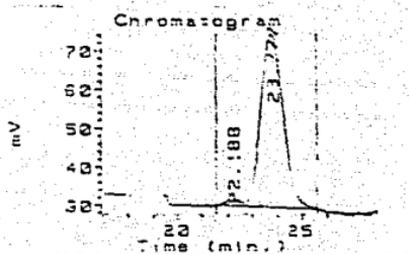
Fig. C-23.- Reporte del GPC



Data file : DATA: PRUEBA: G-3
 Callb. file : DATA: ESTINSA.V
 Method file : DATA: LCTEST.M
 Date/Time : 3 Sep 91 1:22 pm
 Seq/Bot/Inj : 2/102/ 3
 Operator : JAOL

H1 : 95222 H2 : 97614
 H3 : 97926 H4 : 1.3274
 H5 : 100965

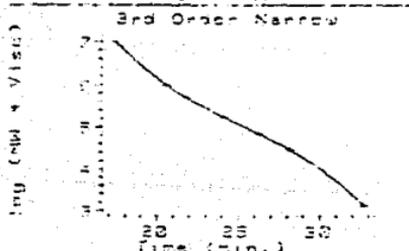
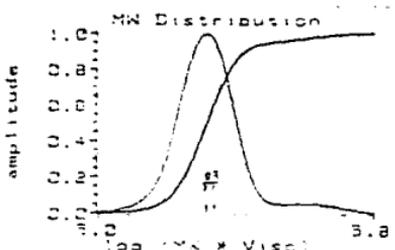
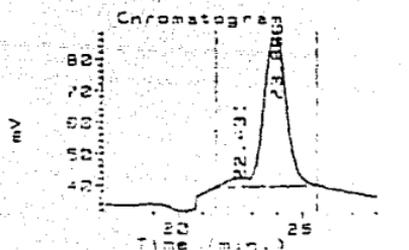
Fig. C-24.- Reporte del GPC



Data File : PRUEBA H-1
 Date : 1987-05-11
 Operator : J. J. GARCIA
 Data File : PRUEBA H-1
 Date : 1987-05-11
 Operator : J. J. GARCIA
 Data File : PRUEBA H-1
 Date : 1987-05-11
 Operator : J. J. GARCIA

1	133028	16	196914
2	201892	16	196914
3	213113	0	1.2452

Fig. C-25 Reporte del GPC



Data File : PRUEBA H-2
 Date : 1987-05-11
 Operator : J. J. GARCIA
 Data File : PRUEBA H-2
 Date : 1987-05-11
 Operator : J. J. GARCIA
 Data File : PRUEBA H-2
 Date : 1987-05-11
 Operator : J. J. GARCIA

1	187725	16	198145
2	198461	16	198145
3	213225	0	1.2572

Fig. C-26 Reporte del GPC

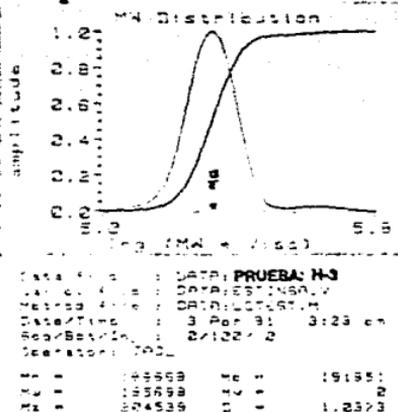
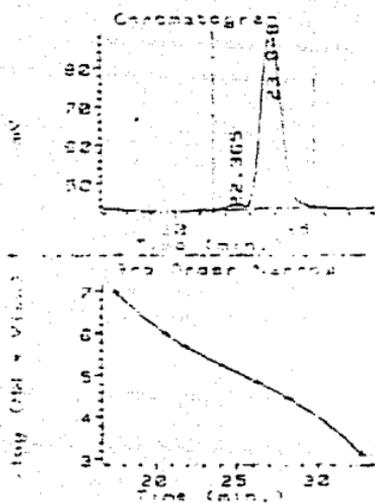


Fig. C-27.- Reporte del GPC

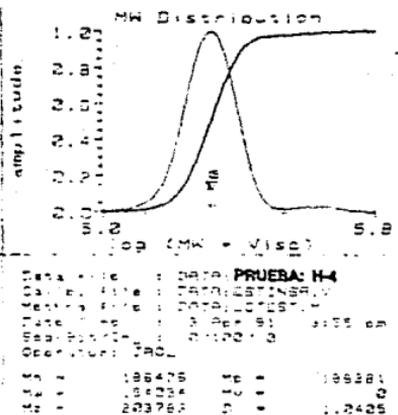
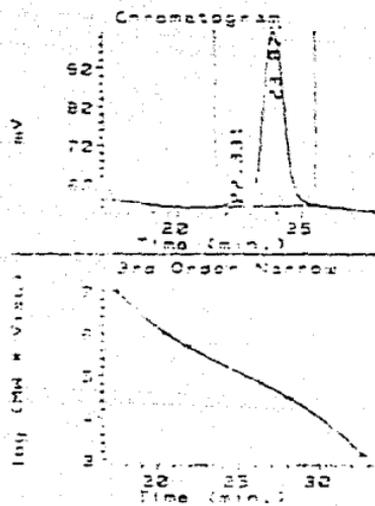
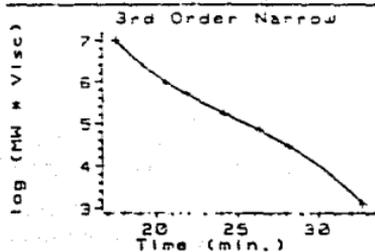
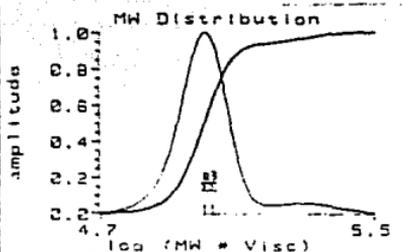
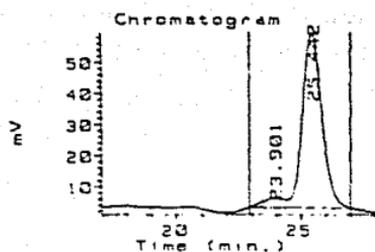


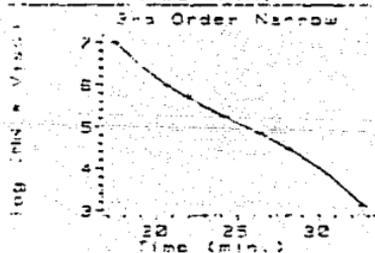
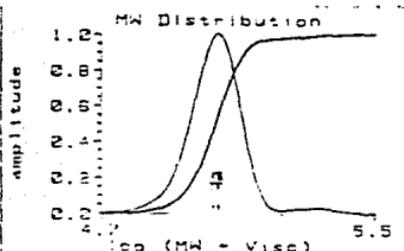
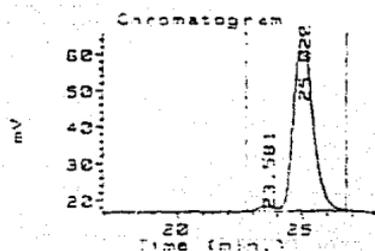
Fig. C-25 Reporte del GPC



Data file : DATA: PRUEBA: 1-1
 Data file : DATA: ESTINSA.V
 Method file : DATA: LCTEST.M
 Date/Time : 3 Apr 91 4:44 pm
 Sec/Port/In : 2/1/1
 Operator: JAO

113	95858	Mp =	57352
114	122258	Mv =	0
115	112348	D =	1.0562

Fig. C-29.- Reporte del GPC



Data file : DATA: PRUEBA: 1-2
 Data file : DATA: ESTINSA.V
 Method file : DATA: LCTEST.M
 Date/Time : 4 Apr 91 12:32 pm
 Sec/Port/In : 2/1/0
 Operator: JAO

113	112372	Mp =	115339
114	115407	Mv =	0
115	121322	D =	1.2359

Fig. C-30.- Reporte del GPC

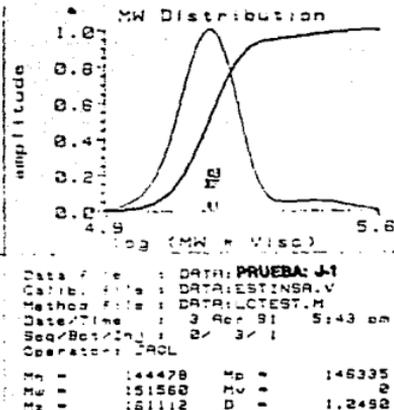
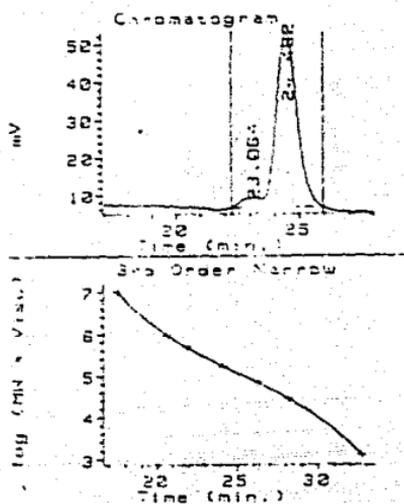


Fig. C-31 Reporte del GPC

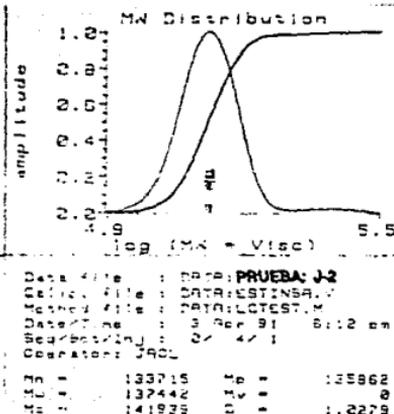
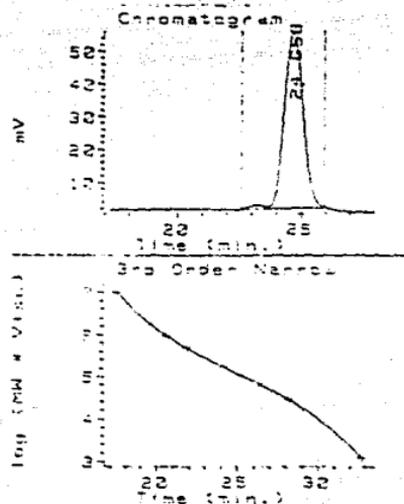
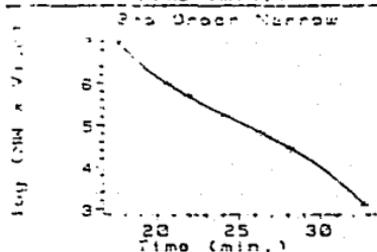
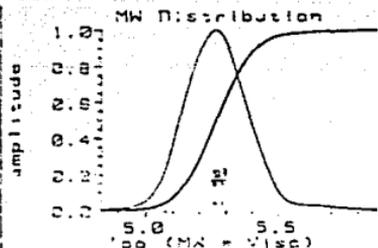
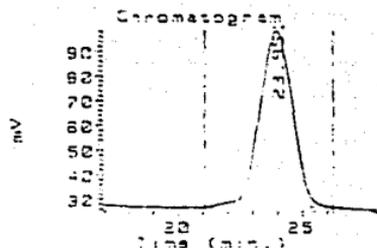


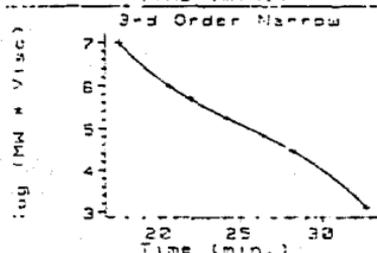
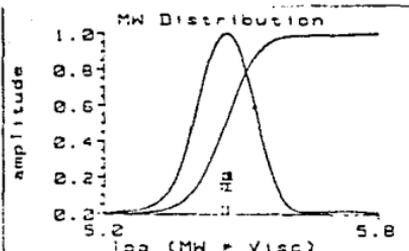
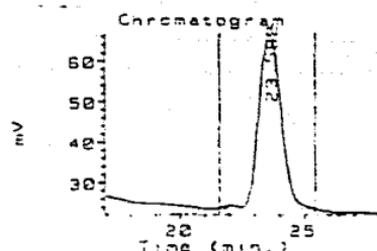
Fig. C-32.- Reporte del GPC



Data file : DATA: PRUEBA: K-1
 Calib. file : DATA: ESTINSA.V
 Method file : DATA: LCTEST.M
 Date/Time : 4 Per 91 2:09 pm
 Seq/Bot/Trg : 0/100/0
 Operator : JAOL

M1	179029	Vp	192989
M2	193573	Vv	0
M3	212207	Dv	1.0812

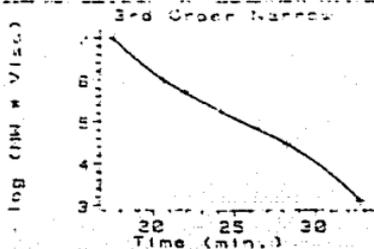
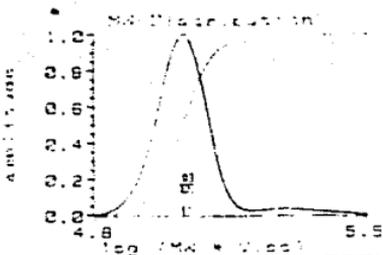
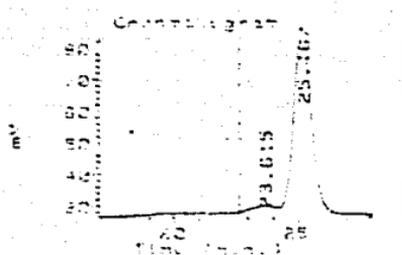
Fig. C-33. Reporte del GPC



Data file : DATA: PRUEBA: K-2
 Calib. file : DATA: ESTINSA.V
 Method file : DATA: LCTEST.M
 Date/Time : 4 Per 91 4:10 pm
 Seq/Bot/Trg : 0/100/0
 Operator : JAOL

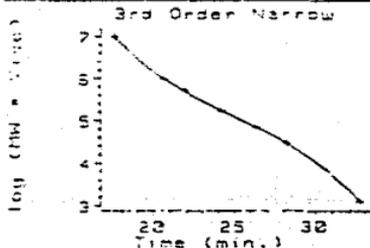
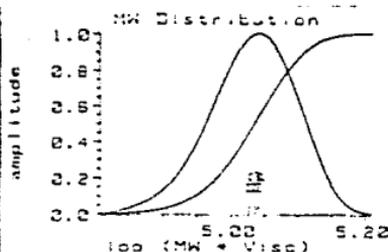
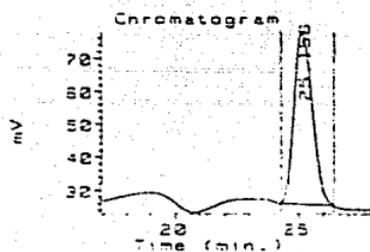
M1	208597	Vp	215536
M2	216274	Vv	0
M3	224655	Dv	1.2368

Fig. C-34 Reporte del GPC



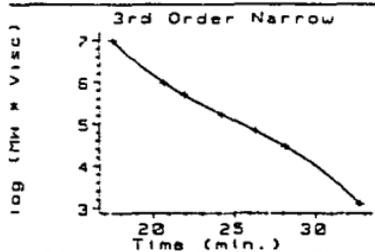
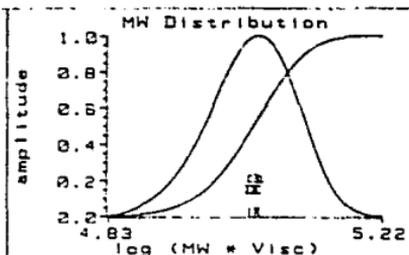
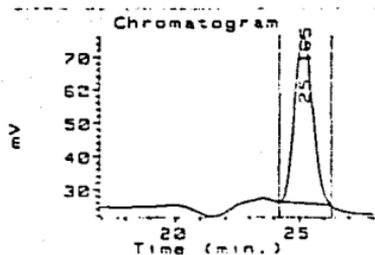
Data File : DATA: PRUEBA: L-1
 Method File : DATA: ESTINSA.V
 Method File : DATA: LCRES.T.M
 Date/Time : 4 Apr 91 2:41 pm
 Sample No. : 0/100/ 2
 Operator : JACI
 MS = 106559 MW = 106222
 ML = 113420 MV = 1.0407
 MZ = 120353 DV = 1.0407

Fig. C-35.- Reporte del GPC



Data File : DATA: PRUEBA: L-2
 Method File : DATA: ESTINSA.V
 Method File : DATA: LCRES.T.M
 Date/Time : 4 Apr 91 3:11 pm
 Sample No. : 0/100/ 2
 Operator : JACI
 MS = 106552 MW = 112144
 ML = 109798 MV = 1.0212
 MZ = 112354 DV = 1.0211

Fig. C-36.- Reporte del GPC



Date file : DATA: PRUEBA: L3
 Calib. file : DATA: ESTINSA.V
 Method file : DATA: LCTEST.M
 Date/Time : 4 Apr 91 3:40 pm
 Seq/Bot/Inj : 0/100/ 0
 Operator: JAOL

Mn = 105339 Mp = 105748
 Mw = 108474 Mv = 0
 Mz = 110572 D = 1.0201

Fig. C-37 Reporte del GPC