



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

CUAUTITLAN



**"EL CONTROL QUIMICO DEL PROCESO EN LA  
PLANTA DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD  
DEL COMPLEJO PETROQUIMICO MORELOS"**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERA QUIMICA  
P R E S E N T A :  
LAURA ELIZABETH CHAVEZ GARCIA

ASESOR: M. EN C. ADOLFO EDUARDO OBAYA VALDIVIA

CUAUTITLAN, TOLCALLI, EDO. DE MEX.

1993

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



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

INTRODUCCION.....	7
<b>CAPITULO I. GENERALIDADES DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD.....</b>	<b>14</b>
<b>1.1 LOS CATALIZADORES ZIEGLER-NATTA.....</b>	<b>14</b>
1.1.1 Reacción del trietil aluminio ( $AlEt_3$ ) y tetracloruro de titanio ( $TiCl_4$ ).....	15
1.1.2 Mecanismo de polimerización.....	16
1.1.3 Procesos de polimerización.....	19
1.1.4 Efectos del hidrógeno e impurezas sobre el catalizador Ziegler....	22
1.1.5 La segunda generación de polimerización Ziegler.....	23
1.1.6 El catalizador de super alta actividad del licenciador.....	24
<b>1.2 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD.....</b>	<b>25</b>
1.2.1 Propiedades Químicas.....	25
1.2.2 Propiedades Físicas.....	28
<b>1.3 USOS Y APLICACIONES DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD.....</b>	<b>30</b>
<b>1.4 ANÁLISIS DE MERCADO.....</b>	<b>32</b>
1.4.1 Capacidad instalada.....	32
1.4.2 Importación y exportación del producto.....	32
1.4.3 Volumen de ventas internas.....	33
1.4.4 Consumo nacional aparente.....	33

<b>CAPITULO II.</b>	<b>DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO .....</b>	<b>41</b>
2.1	CONTORNO DEL PROCESO .....	41
2.2	PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR .....	42
2.3	POLIMERIZACIÓN .....	45
2.3.1	Sistema de alimentación del catalizador .....	45
2.3.2	Polimerización .....	46
2.4	SECADO DEL POLÍMERO .....	48
2.5	RECUPERACIÓN DEL HEXANO .....	49
2.6	TERMINADO Y EMPACADO DEL POLÍMERO .....	51
<b>CAPITULO III.</b>	<b>LOCALIZACIÓN DE PUNTOS DE MUESTREO EN DIAGRAMAS, PARÁMETROS A CONTROLAR E INTERPRETACIÓN DEL ANÁLISIS.....</b>	<b>54</b>
3.1	LOCALIZACIÓN DE PUNTOS DE MUESTREO .....	54
3.2	DESCRIPCIÓN DE LOS PUNTOS DE MUESTREO Y ESPECIFICACIONES DE CONTROL.....	55
3.3	PARÁMETROS A CONTROLAR E INTERPRETACIÓN DE ANÁLISIS Y RESULTADOS .....	59
3.3.1	Materias Primas .....	59
3.3.2	Síntesis del Catalizador.....	59
3.3.3	Mezcla de gases .....	60
3.3.4	Sosa Adicionada .....	61
3.3.5	Polímero en polvo .....	61
3.3.6	Hexano .....	62
3.3.7	Polímero en pellets.....	63

3.4	PROCEDIMIENTO DE TÉCNICAS DE MUESTREO .....	65
3.4.1	Procedimiento de muestreo de catalizador líquido .....	65
3.4.2	Procedimiento del muestreo para polvo seco .....	67
3.4.3	Procedimiento de muestreo para la lechada .....	68
3.4.4	Muestreo de Pellet ( Muestreo continuo para determinación del MI) .....	69
3.4.5	Muestreo del catalizador sólido .....	70
3.4.6	Muestreo de gases para cromatografía .....	72
<b>CAPITULO IV. PROCEDIMIENTOS DE TÉCNICAS PARA EL CONTROL DEL PROCESO. ....</b>		<b>81</b>
4.1	PROCEDIMIENTOS DE TÉCNICAS ANALÍTICAS .....	82
4.1.1	Determinación de la concentración de MB-3 y MB-2 (A1) .....	82
4.1.2	Determinación del contenido de aluminio en los catalizadores (A2) .....	84
4.1.3	Determinación del contenido de Titanio (A3) .....	86
4.1.4	Determinación del contenido de cloro en el catalizador (A4) .....	88
4.1.5	Determinación del contenido de magnesio (A5) .....	90
4.1.6	Determinación del contenido de humedad en el hexano (A6) .....	92
4.1.7	Determinación del pH en el hexano (A7) .....	94
4.1.8	Determinación del índice de yodo (A8) .....	95
4.2	PROCEDIMIENTOS DE TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS .....	97
4.2.1	Determinación de butanol en el hexano (C1) .....	97
4.2.2	Determinación de metano - etano en productos de hidrocarburos ligeros (C2) .....	100
4.2.3	Determinación de la composición del hexano (C3) .....	103

4.2.4	Determinación de CO y CO2 en corriente. Productos de hidrocarburos ligeros (C4).....	106
4.2.5	Determinación de hidrógeno en mezcla de hidrocarburos (C5)....	108
4.2.6	Determinación del contenido de butanol en el catalizador sólido (C6).....	110
4.2.7	Determinación de hidrocarburos en el gas de reacción de la planta de polietileno (C7).....	113
4.3	<b>PROCEDIMIENTOS DE TÉCNICAS FÍSICAS</b> .....	116
4.3.1	Inspección de pellet ensacado (F1).....	116
4.3.2	Determinación del HMI y MIR en el polietileno (F2).....	118
4.3.3	Determinación de la concentración de la lechada (F3).....	120
4.3.4	Determinación de la concentración de la lechada (F5).....	121
4.3.5	Distribución del tamaño de partículas en el polímero (F6).....	122
4.3.6	Determinación del contenido de volátiles (F6).....	124
4.3.7	Determinación del color en el polietileno (F8).....	126
4.3.8	Determinación del índice de fusión MI (F9).....	128
4.3.9	Determinación de la densidad del polietileno (F10).....	131
4.3.10	Determinación del contenido de ceras en el solvente-A (F11).....	132
4.3.11	Determinación de la densidad de bulto (F12).....	134
4.3.12	Determinación de no volátiles en el hexano (F13).....	135
4.3.13	Determinación de la fuerza del impacto Izod (F14).....	136
4.3.14	Determinación de las pruebas de resistencia a la tensión y porcentaje de elongación (F15).....	138
4.3.15	Determinación de la distancia del flujo en espiral S.F.D. (F16).....	140
4.3.16	Placa moldcada por compresión (F17).....	143

<b>CAPITULO V.</b>	<b>DEGRADACIÓN Y ESTABILIZACIÓN DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD.....</b>	<b>146</b>
5.1	CLASIFICACIÓN DE LAS REACCIONES DE LA DEGRADACIÓN... 146	
5.2	DEGRADACIÓN TERMOOXIDATIVA..... 147	
5.2.1	Rompimiento de Cadenas..... 148	
5.3	FOTODEGRADACION..... 149	
5.3.1	Formación de Radicales Libres..... 150	
5.3.2	Entrecruzamiento..... 151	
5.4	ESTABILIZACIÓN DEL POLIETILENO CONTRA LA TERMOOXIDACIÓN Y LA FOTOOXIDACIÓN..... 151	
5.4.1	Antióxidantes..... 152	
5.4.2	Fotostabilizadores..... 153	
5.5	ADITIVOS USADOS Y TÉCNICAS PARA EL CONTROL DEL ANÁLISIS..... 154	
5.5.1	Determinación del Irganox 1076 en el polietileno de alta densidad..... 156	
5.5.2	Determinación del Irgafox 168 en el polietileno de alta densidad..... 158	
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>.....</b>	<b>160</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>.....</b>	<b>161</b>

## INTRODUCCION

El desarrollo de esta tesis se ha preparado con el propósito de facilitar el entendimiento de todo lo que implica una planta de polietileno de alta densidad y destacar la importancia del control químico, con sus técnicas de muestreo y de análisis que indican el comportamiento del proceso. Basándose en los proyectos y especificaciones desarrollados para el desempeño real del proceso.

El control químico comienza desde que los ingenieros de laboratorio fijan los puntos de muestreo de importancia y la frecuencia del análisis, basados en las indicaciones de diseño y experiencia sobre control de procesos.

El control químico permite seleccionar y diagnosticar a través de análisis de las materias primas, la pureza o calidad de éstas por comparación con las especificaciones requeridas de diseño. Ya que, para el caso de un proceso de polimerización se requiere de materias primas de alta pureza. En otras palabras, un exceso de impurezas interferirán en el buen desarrollo de una reacción de polimerización con el consecuente consumo exagerado de materias primas.

Es importante también dentro de la manufactura del polietileno el Control Químico de la formación de los catalizadores que inician y controlan la reacción con perfil selectivo para la manufactura del producto deseado.

También se lleva a cabo un control químico de las corrientes de proceso, determinando la composición real de los equipos de la reacción, en los equipos, como son gases de reacción, composición del licor madre y concentración de la resina en el licor madre, para un buen control del Índice de Fluidéz (MI) del polímero.

LLevando a cabo un estricto control químico del proceso en forma constante y al comunicar las variaciones producidas, es posible manufacturar un producto dentro del rango de alta calidad, cubriendo así, con las especificaciones de venta y las necesidades de uso.



Este rango de alta calidad, es determinado por análisis del producto, estos análisis pueden ser físicos, los que evalúan las características iniciales del producto en la pos-producción inmediata, tales como: Índice de Fluides (MI), tamaño de partícula, color, pelletizado, etc.

Los análisis químicos, determinan las concentraciones de los residuos indeseables en el producto debido a componentes órgano-metálicos de los catalizadores que degradarían al polímero.

Los análisis físicos son los que determinan las características principales como son: resistencia mecánica, resistencia a la tensión, estabilidad térmica, estabilidad solar, estructura del polímero, etc.

El método utilizado es el procedimiento de muestreo y análisis del laboratorio. Este procedimiento consta de cuatro pasos importantes:

- 1.- Muestreo
- 2.- Análisis
- 3.- Verificación
- 4.- Ajuste

#### **Muestreo**

Es la acción que tiene por objeto tomar muestras que sean verdaderamente representativas de las corrientes o productos que se pretenden utilizar.

#### **Análisis**

Es el procedimiento por el cual se aplican los métodos cualitativos y cuantitativos adecuados a cada caso.

#### **Verificación**

Consiste en comparar los resultados de los análisis con las normas adaptadas. Al realizarse la verificación puede rechazarse o aceptarse un producto terminado o en su caso, proceder con el siguiente paso.

#### **Ajuste**

Es el paso que tiene por objeto corregir o eliminar, las causas que producen la desviación de las especificaciones de los productos. Correspondiendo este paso al operador de las plantas de proceso.

El Complejo Petroquímico Morelos es la respuesta al mejor aprovechamiento de un recurso no renovable, como son los hidrocarburos derivados del petróleo. Los productos petroquímicos básicos que en este complejo se producen cubren por una parte la demanda nacional y por la otra se exportan los

excedentes de producción. Este centro petroquímico tiene una capacidad de transformación de 2.8 millones de toneladas anuales y cuenta con un área de servicios auxiliares en la que se produce el vapor y la energía eléctrica suficiente y necesaria para su consumo interno.

El Complejo Petroquímico Mordos, se localiza en la parte sur del estado de Veracruz, al este de las ciudad de Coatzacoalcos a una distancia aproximada de siete kilómetros sobre la margen izquierda de la carretera Coatzacoalcos - Villahermosa ocupando una superficie total de 380 hectáreas. Ver figura 1.



## **LOCALIZACIÓN GENERAL DEL COMPLEJO**

De acuerdo con las instalaciones, las áreas que componen al complejo Morelos son:

- a ) Area de plantas.
- b) Area de tanques de almacenamiento.
- c) Pretratamiento de agua.
- d) Area de quemadores.
- e) Corredor de líneas Morelos - Pajaritos.
- f) Area de almacenes generales.
- g) Area de talleres.
- h) Area de edificios administrativos.
- i) Area de seguridad y protección contra incendio.
- j) Area de tratamiento de efluentes.
- k) Area de la subdirección de proyectos y control de obras.
- l) Area de servicios auxiliares.

Ver figura 2.



## DESCRIPCIÓN GENERAL DEL COMPLEJO

La carga constituida por una mezcla de hidrocarburos, se recibe de los complejos Cactus y Nuevo Pemex, ésta es procesada en la planta fraccionadora de hidrocarburos, cuya capacidad es de 104000 B/D. Esta planta separa los dos hidrocarburos que definen las dos áreas de plantas en que se clasifica al complejo: etano y propano, quedando como residuos butano y gasolinas que son enviadas para su procesamiento al Complejo Petroquímico la Cangrejera.

El complejo está dividido en dos grupos fundamentales:

n) Área de acondicionamiento y fraccionamiento de hidrocarburos licuables y aire para la obtención de etileno y sus derivados primarios.

1. Planta tratadora y fraccionadora de hidrocarburos.

Capacidad 104 000 B/D.

2. Planta de etileno.

Capacidad 500 000 ton/año

3. Planta de óxido de etileno y glicoles.

Capacidad 200 000 ton/año

4. Planta de acetaldehído.

Capacidad 150 000 ton/año

5. Polietileno de alta densidad .

Capacidad 100 000 ton/año

b) Área de obtención del propileno y sus derivados:

1. Planta de Propileno

Capacidad 350 000 ton/año

2. Planta de Acrilonitrilo.

Capacidad 50 000 ton/año

3.- Planta de Polipropileno.

Capacidad 100 000 ton/año

# CAPITULO I

## GENERALIDADES DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD.

### 1.1 LOS CATALIZADORES ZIEGLER-NATTA.

El proceso de polietileno de baja presión que produce polietileno (lineal) de alta densidad fue inventado por Karl Ziegler en el instituto Max Plank para la investigación del carbón en Mulheim, Alemania en 1933 y es llamado proceso Ziegler.

El catalizador Ziegler, que produce el polietileno (lineal) de alta densidad a baja presión de polimerización, está hecho a partir de un producto de una reacción entre un compuesto de un metal de transición y un compuesto organometálico, usualmente un compuesto de alquil aluminio.

Los catalizadores Ziegler-Natta han sido definidos como los productos de reacción, entre dos diferentes grupos de compuestos metálicos:

- 1.- Compuestos de elementos de transición de los grupos IV y VIII de la tabla periódica.
- 2.- Compuestos tales como los hidruros, alquilos o arilos de elementos de los grupos I a III.

Las características más importantes de los catalizadores Ziegler-Natta son la facultad de producir polímeros estereoregulares y polímeros isotácticos a partir de las  $\alpha$ -olefinas tales como el propileno. Esta estereoespecificidad ha dado a los catalizadores Ziegler-Natta, una gran importancia en el aspecto científico e industrial. La estereoregularidad de los polímeros producidos por los catalizadores Ziegler-Natta está en función de la naturaleza del catalizador, co-catalizador y de los aditivos. Para el caso de la polimerización de las  $\alpha$ -olefinas tales como el propileno, la estereoregularidad de los polímeros producidos por los diferentes metales de transición es variable y los metales de transición que se pueden utilizar son pocos. Otro de los factores que afectan la estereoregularidad del polímero son del tipo de solvente usado en la polimerización, la temperatura y la relación molar Al/Ti. Los compuestos de titanio son excelentes catalizadores y tienen muy alta estereoespecificidad de polímeros.

Los catalizadores Ziegler-Natta son combinaciones del trietil aluminio  $Al(C_2H_5)_3$  o cloruro de dietil aluminio  $Al(C_2H_5)_2Cl$  con el tetracloruro de titanio  $TiCl_4$  o el tricloruro de titanio  $TiCl_3$ . Estos catalizadores son sistemas heterogéneos, teniendo la fase sólida coexistiendo con una fase líquida.

La parte sólida insoluble del sistema catalítico es el sitio activo de la plimerización, (ocurriendo esta en la superficie del sólido) y la parte soluble es un compuesto de alquil aluminio que trabaja como co-catalizador. Desde el punto de vista de diseño de proceso industrial, en los sistemas catalíticos se toma en cuenta los siguientes puntos:

- 1.- Que sea un catalizador altamente activo con productos redituables.
- 2.- Una alta estereoespecificidad del polimero y mejores propiedades.

En general los sistemas de catalizadores tipo Ziegler tienen la siguiente reacción.



El haluro del metal de transición es reducido por un alquil de aluminio para dar un precipitado que es el catalizador activo.

### 1.1.1 Reacción del trietil aluminio (AlEt<sub>3</sub>) y tetracloruro de titanio (TiCl<sub>4</sub>)

El catalizador Ziegler es el sistema de TiCl<sub>4</sub>-Alquil aluminio y el catalizador Natta es el sistema de tricloruro de titanio (TiCl<sub>3</sub>) haluro de alquil aluminio. El tetracloruro de titanio (TiCl<sub>4</sub>) es líquido y el tricloruro de titanio (TiCl<sub>3</sub>) es un típico cristal iónico teniendo cuatro modificaciones conocidas como: α, β, γ, y δ. Diversos tipos de catalizador tricloruro de titanio (TiCl<sub>3</sub>) son preparados por la reducción del tetracloruro de titanio (TiCl<sub>4</sub>) con hidrógeno (H<sub>2</sub>), Al, Ti ó AlEt<sub>3</sub>. El tricloruro de titanio (TiCl<sub>3</sub>) es soluble en solventes polares tales como en alcoholes y tetrahidrofurano, pero insoluble en hidrocarburos.

La heterogeneidad del sistema catalizador - Natta usando tricloruro de titanio (TiCl<sub>3</sub>) es un factor esencial para la polimerización de α-olefinas, particularmente el propileno o polizero isotáctico además de alcanzar una altísima velocidad de polimerización.

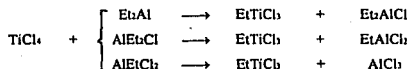
En el caso del catalizador Ziegler, el tetracloruro de titanio (TiCl<sub>4</sub>) es reducido a tricloruro de titanio (TiCl<sub>3</sub>) y parcialmente a dicloruro de titanio (TiCl<sub>2</sub>).

Adicionalmente el trietilaluminio (Et<sub>3</sub>Al) al tetracloruro de titanio (TiCl<sub>4</sub>), el promedio de estado de valencia es reducido de acuerdo a la relación Al/Ti empleada. A una relación Al/Ti=1, el titanio esta en estado trivalente y a una relación de Al/Ti=4, el titanio es divalente y la reducción de este esta detenida.

El grado de reducción depende del alquil usado y la relación Al/Ti empleada. Los gases desarrollados consisten en hidrocarburos, tales como los derivados de los grupos alquiles de aluminio.

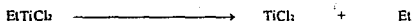
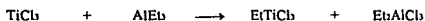


En la reacción primaria el tetracloruro de titanio ( $TiCl_4$ ) es atacado por el grupo alquilo, intercambiándose el etilo y el cloruro produciéndose el rompimiento del enlace Ti-alquilo. El titanio es reducido, obteniendo radicales etilo.



Los productos sólidos asemejan tricloruro de titanio ( $TiCl_3$ ) cristalizados. Con relaciones más grandes de  $AlEt_2/TiCl_4$ , el titanio es reducido a su más bajo estado de valencia.

Los compuestos dicloruro de titanio ( $TiCl_2$ ), dicloruroetil de titanio ( $EtTiCl_2$ ) están probablemente incorporados en el producto sólido.



Las reacciones entre el tetracloruro de titanio ( $TiCl_4$ ) y el isobutilaluminio  $i-Bu_3Al$  forman precipitados café oscuro y se convierten en catalizadores de muy alta actividad para la polimerización del etileno. Ziegler separó los productos de reacción de la parte soluble y encontró que la parte soluble del catalizador no tiene actividad y los precipitados oscuros son los que tienen actividad.

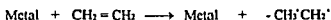
La combinación de las partes insolubles y solubles de los productos de reacción da un sistema catalizador para alta reactividad.

### 1.1.2 Mecanismo de polimerización.

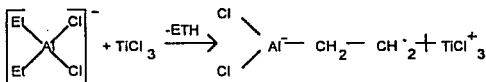
La reacción principal para la formación del sistema de catalizador activo ha sido estudiada extensivamente y varios mecanismos han sido propuestos: a) polimerización iónica por radicales, b) mecanismo bimetalico y el c) mecanismo monometalico. A continuación se tratará de cada uno de estos tipos.

a) Ion radical.

Friedlander y Oita estudiaron las relaciones entre el tetracloruro de titanio ( $TiCl_4$ ) y los alquil organometálicos. Estas reacciones producen precipitaciones complejas y un derrumbamiento de estos complejos se manifiestan para producir radicales alquilo, los cuales reaccionan produciendo gases y un enlace radical de titanio activo hacia la superficie del precipitado. La olefina puede adicionarse directamente a los radicales del metal.

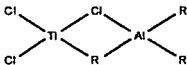


Duck propuso un mecanismo donde el  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  es absorbido por la superficie de tricloruro de titanio ( $TiCl_3$ ) y es confinado por el ion tricloruro de titanio ( $TiCl_3$ ). Entonces el complejo pierde etano y se forma un centro activo:



b) Mecanismo bimetalico.

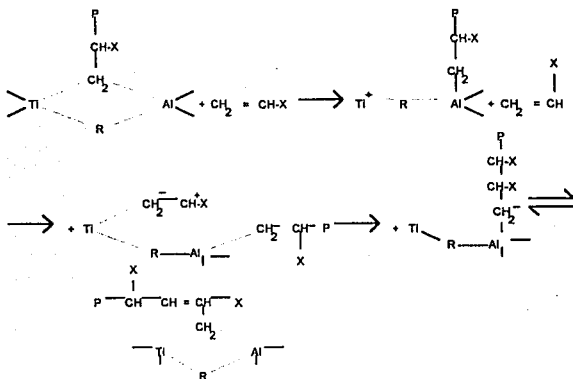
Un mecanismo de polimerización bimetalico, el cual tiene un centro activo de este tipo, es como sigue:



Este fue primero propuesto por Natta. El hecho de la estereoespecificidad del sistema catalizador depende en forma marcada de la naturaleza del catalizador, previendo fuertes evidencias para un mecanismo de este tipo.

Natta estudió un complejo bimetalico soluble de  $\text{CO}_2\text{TiClAlR}_3$  que cataliza la polimerización del etileno y encontró que los polimeros producidos por este tipo de complejo tienen un grupo terminal, tales como  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{Et}$  y  $-\text{C}_6\text{H}_5$ , concluyendo que la polimerización involucra los enlaces  $\text{Al}-\text{R}$  del complejo. La abertura de un enlace  $\text{Al}-\text{C}$  formado por coordinación del monómero con el aluminio parece ser difícil y

por esto Natta sugirió que el monómero es inicialmente coordinado con el átomo de titanio activado y es transferido hacia el aluminio de acuerdo al siguiente esquema :



Este mecanismo de puente bimetalítico es llamado, **polimerización aniónica coordinada**.

### c) Mecanismo monometálico.

En la **polimerización monometálica** se supone que el  $Ti - R$  activa como un centro de polimerización y que el papel del alquil aluminio es alquilar al tricloruro de titanio ( $TiCl_3$ ).

Beerman y Bestien detectaron la formación de tricloruro de metil titanio ( $MeTiCl_3$ ) a dicloruro de metil titanio ( $MeTiCl_2$ ) durante la reacción del tetracloruro de titanio ( $TiCl_4$ ) con el  $AlMe_3$  ó  $AlMe_2Cl$ . Long y Breslow encontraron un complejo  $Cp_2TiClEt \cdot EtAlCl_2$  con un enlace  $Ti - Et$  en una mezcla de  $Cp_2TiCl_2$  y  $AlEt_2Cl$  y donde fue posible correlacionar la concentración de este complejo con la velocidad inicial de polimerización del etileno por la mezcla. El sistema homogéneo  $Cp_2Ti - MeCl/AlMeCl_2$  han sido extensamente estudiados por Shilov y colaboradores, quienes obtuvieron resultados notables. Durante la electrólisis del  $Cp_2TiCl_2/AlMe_2Cl$  en dicloroetano, se encontró que la polimerización del etileno ocurre en el cátodo, donde el  $Cp_2TiMe^+$  estaba presente, pero no en el ánodo donde el  $AlMeCl_2^-$  estaba presente.

### 1.1.3 Procesos de polimerización,

Los procesos de polimerización para la obtención del polietileno de alta densidad son la polimerización en solución, suspensión (lechada) y en fase gaseosa. Cada uno de estos procesos tienen sus ventajas y desventajas.

La viscosidad incrementa rápidamente con el peso molecular de esto depende qué tipo de proceso se empleará. La polimerización en suspensión (lechada) es el método más viejo y más usado por su proceso flexible de ingeniería. Esta tecnología es capaz de producir diferentes grados de polietileno de alta densidad, ceras de bajo peso molecular y polietileno de muy alto peso molecular. La polimerización en fase gaseosa es una tecnología nueva, está siendo utilizada cada día más por su baja inversión requerida y su bajo costo de operación.

#### a) Polimerización en solución.

Esta polimerización se lleva a cabo a 120-130°C. El polietileno es soluble en hidrocarburos (solvente). Varios procesos utilizan este concepto de polimerización en solución. El proceso Dupont se esquematiza en la siguiente figura.

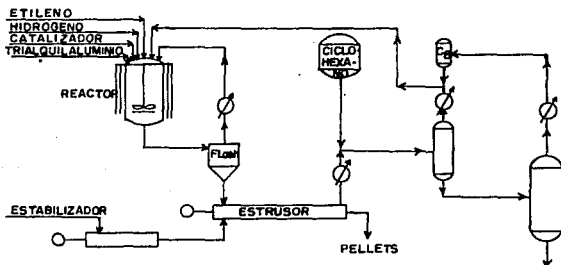


Fig. (3) Proceso Dupont

Etileno, ciclohexano (solvente), catalizador e hidrógeno son continuamente alimentados al reactor a una presión de 1175 psi. La reacción se lleva a cabo a 150°C y 5-10 min. (tiempo de residencia), el parámetro crucial determinante para el funcionamiento de la unidad es la viscosidad del polímero en solución. Algunos sistemas con viscosidades altas dan dificultad para la agitación y homogeneidad. La concentración del polietileno de bajo peso molecular es de 30-35%. La solución caliente del polímero es

descargada del reactor a un tanque flash, donde el solvente es vaporizado para su posterior reciclado. El ciclohexano gastado y trazas del co-monomero son recicladas al reactor.

El proceso Dupont se desarrolla con un catalizador de tres componentes; tetracloruro de titanio, oxiclورو de vanadio y el tributilaluminio. Otros sistemas de catalizadores incluyen a catalizadores soportados en cromo y los catalizadores Ziegler-Natta, soportados y no soportados. El acetilacetato de cromo III y el tri-isobutil aluminio soportados con sílice es un sistema muy efectivo. Otros catalizadores son los de titanio desarrollados a partir del tetracloruro de titanio y el trisobutil aluminio, modificados con amoniaco.

Las desventajas de la polimerización en solución, son que utilizan un reactor pequeño con tiempos de residencia cortos y no se tiene buen control en las propiedades del polímero.

#### b) Polimerización en suspensión (lechada).

Polimerización en la cual el catalizador y las partículas de polímero son suspendidas en un solvente inerte, esta es la llamada polimerización en suspensión o lechada. Históricamente éste fue el primer método utilizado para la polimerización comercial del etileno con los catalizadores Ziegler originales. Hoy este método utiliza catalizadores super activos (soportados en titanio o cromo) el cual elimina la necesidad del lavado del producto.

La comercialización de la polimerización del etileno en lechada fue hecha por Phillips Petroleum Co. en 1961. Ver diagrama.

Un catalizador soportado con óxido de cromo presenta una gran actividad, produciendo 3-16 Kg. de polietileno sobre g. de catalizador, esto correspondiente a 300-1000 Kg. de polietileno sobre g. de cromo a una temperatura de 85-110°C. El peso molecular es controlado por la temperatura y el hidrógeno no se requiere normalmente.

Los hidrocarburos pesados son poco usados en la polimerización del etileno en suspensión, estos procesos son usados por Hoech, Montedison, Mitsui y Sulvay. En el proceso Hoech el hexano es usado como diluyente. El hexano, etileno, catalizador e hidrógeno son continuamente alimentados a un reactor agitado para la polimerización. La lechada es transferida a un pequeño reactor para una post-polimerización. El polímero es secado y pelletizado, el solvente es recuperado, purificado y reciclado. Como usualmente el peso molecular es controlado, por la adición del hidrógeno al reactor. Muchos de estos procesos son usados todavía en el mundo.

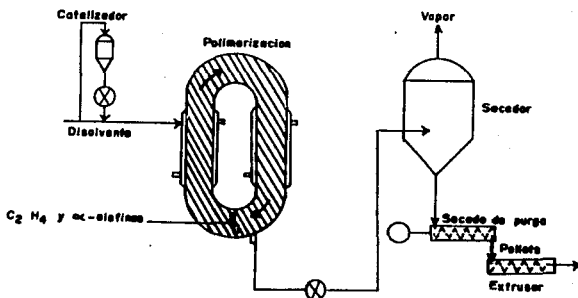


Fig. 4.- Proceso Phillips

c) Polimerización en fase gaseosa.

La polimerización en fase gaseosa es el método más reciente y avanzado en la producción del polietileno de alta densidad, fue introducido por UNION CARBIDE en 1968 en Sadrift, Texas. Posteriormente otras firmas desarrollaron esta tecnología, la Nafta química, subsidiada de Rhone-Poulenc, British Petroleum y Amoco.

La tecnología de la fase gaseosa es flexible y se aplica a diferentes sistemas de catalizadores capaces de polimerizar al etileno a presiones relativamente bajas. En esta tecnología los catalizadores usados son sólidos para la polimerización del etileno o su copolimerización con co-monomeros grandes en fase gaseosa. El sistema es agitado por dispositivos mecánicos, tal como un tornillo horizontal o por una corriente gaseosa de etileno, la cual fluidiza la cama de las partículas del polietileno de alta densidad.

El proceso en la fase gaseosa de la Unión Carbide es aplicable para la producción del polietileno de alta densidad y el lineal de alta densidad. Ver el diagrama mostrado en la figura. El reactor es una cama fluidiza típica con gran diámetro y muy largo, una zona de gran ruptura. La fluidización uniforme es llevada a cabo por un flujo de etileno, a través de un plato de distribución colocado en el fondo del reactor, una circulación rápida asegura la remoción del calor de polimerización.

El etileno no reaccionado entra a la zona de ruptura, este es separado de las partículas del polímero, se filtra, se enfría, se comprime y es retornado. El catalizador es continuamente alimentado al reactor con el diluyente y las partículas del polímero son continuamente removidos de la cama a través de un sistema de válvulas.

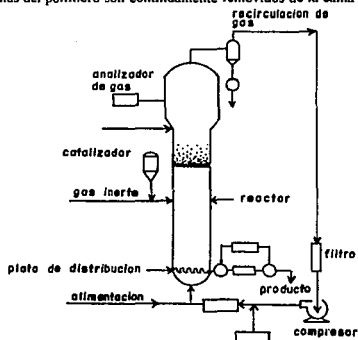
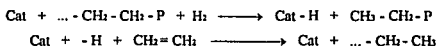


Fig. 5.- Proceso Union Carbide Fase Gaseosa

#### 1.1.4 Efectos del hidrógeno e impurezas sobre el catalizador Ziegler.

El hidrógeno es corrientemente el más eficiente regulador industrial del peso molecular. En presencia del hidrógeno una reacción de transferencia toma lugar, involucrando la formación de un enlace catalizador - hidruro y formación de una cadena de polímero saturado.



El mecanismo anterior es soportado por muchos autores. Hoffman y Grieco consideran que el hidrógeno actúa como un simple agente de transferencia que debe reducir el peso molecular sin afectar la velocidad de polimerización. Sin embargo Schindler y Natta confirmaron un decremento considerable en la velocidad de polimerización, en la presencia de hidrógeno para el etileno y el propileno, usando tricloruro de titanio ( $\text{TiCl}_3$ ) y trietil aluminio ( $\text{AlEt}_3$ ), cloruro de dietil aluminio ( $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ) como catalizador.

Esto significa que un átomo de hidrógeno participa en la etapa determinativa de la velocidad y supone un equilibrio preestablecido para la adsorción disociativa del hidrógeno sobre la superficie del catalizador tricloruro de titanio.

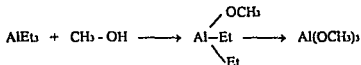
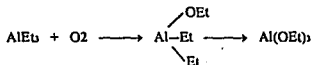
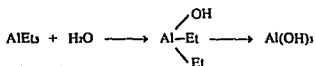
Si la adsorción disociativa del hidrógeno ocurre, resultará en un deslizamiento hacia abajo de la velocidad de polimerización vía 2 mecanismos:

1. Reducción de un número de centros activos disponibles para la polimerización .
2. Desactivación temporal de los centros de polimerización siguientes de las cadenas de transferencia.

La pureza de las materias primas requeridas para la polimerización Ziegler es muy alta.

El etileno adecuado para la polimerización Ziegler es típicamente del 99% de pureza ó más alta. Las impurezas que interfieren en la polimerización tales como el CO<sub>2</sub>, azufre, oxígeno y el acetileno son necesarias bajarlas a partes por millón.

Las reacciones de las impurezas y el catalizador Ziegler, son las siguientes:



El complejo activo del catalizador es destruido por estas impurezas.

### 1.1.5 La segunda generación de polimerización Ziegler.

El proceso Ziegler convencional necesita de un proceso de despolvamiento y es aparente que la reacción actual de polimerización representa solamente una pequeña parte del proceso total de fabricación.

Las áreas más costosas de operación de polietileno resultan de las etapas de purificación, remoción del catalizador, recuperación del alcohol y diluyente, purificación del agua de desecho y acabado del polímero. Es claro que la tecnología del catalizador es el factor clave del proceso Ziegler, muchas de las



características del catalizador dependen de la naturaleza del catalizador y su productividad. Para simplificar el proceso en la obtención de polietileno un número de compañías industriales han realizado investigaciones tendientes a mejorar el sistema catalítico. En principio el número de sitios activos de un catalizador convencional eran muy pocos en comparación con los sitios activos que originan los compuestos de metales de transición usados en forma sólida actúan como sistemas heterogéneos.

La meta ha sido desarrollar un sistema catalizador capaz de producir polietileno en las siguientes condiciones:

1.- No necesite etapa de remover el catalizador.

La eficiencia de un catalizador debe ser alta, de tal manera que las pequeñas cantidades de los residuos del catalizador, no causen coloración en el polímero y no corroan los equipos de procesamiento.

2.- No se necesiten etapas de procesamiento adicionales para reunir propiedades del polímero.

Los parámetros físicos básicos del polímero ; peso molecular, distribución del peso molecular y la proporción de las cadenas laterales largas y cortas deben ser controladas por medio del catalizador, la concentración del modificador del peso molecular y del co-monomero. De esta manera, las propiedades del polímero pueden ser cambiadas simultáneamente para reunir los más altos requerimientos tecnológicos.

La primera compañía en comercializar un catalizador que puede eliminar el proceso de desempolvado fue la Salvay and Cie. Este catalizador es obtenido por reacción del tetracloruro de titanio con el cloruro hidróxido de Magnesio  $Mg(OH)Cl$ .

#### 1.1.6 El catalizador de super alta actividad del licenciador.

El catalizador de super alta actividad desarrollado por el licenciador es único y consiste de los siguientes elementos:

- A)  $Mg$  / compuestos complejos orgánicos de metales del grupo II ó III.
- B) Compuestos de titanio.
- C) Compuestos de alquil aluminio.

El sistema catalizador nombrado catalizador "U" es una mezcla de la reacción de una combinación de A), B) y C).

El catalizador "U" es uno de los catalizadores soportados, basados en los productos de reacción de compuestos de magnesio y de metal de transición.

La actividad de polimerización del catalizador "U" es muy alta, por el rango de 100,000 a 1000,000 de gramos de polímero por gramo de titanio. Por lo tanto el catalizador "U" nos permite eliminar completamente los procesos de digestión y desempolvado.

Los productos producidos por el catalizador "U" con el nuevo proceso tienen características y calidades equivalentes, además de mejorar propiedades en algunos puntos comparados con los productos producidos por el sistema de catalizadores convencionales.

## **1.2 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD.**

### **1.2.1 Propiedades Químicas.**

Las propiedades del polímero del polietileno son caracterizadas generalmente por la densidad y el punto de fusión.

La densidad refleja su estructura molecular y las propiedades mecánicas, tales como la resistencia a la tensión, "suavidad" y dureza, los cuales determinan las aplicaciones de esta resina. El punto de fusión es una indicación de cómo el material fluirá en su procesamiento. El punto de fusión es una función del peso molecular y estructura del polímero y también es una indicación de las propiedades del flujo del polímero fundido el cual determina la procesabilidad de la resina.

#### **a) Punto de fusión.**

El punto de fusión es ampliamente usado como una indicación del peso molecular del polímero. El índice de fusión es definido como el peso del polímero expresado en gramos que es extruido en 10 min. a 190°C a través de un orificio estándar, cuando una carga estándar es aplicada al polímero fundido.

El índice de fusión, abreviado MI, es también una indicación de cómo un material fluirá en el procesamiento, si dos polímeros tienen casi idéntico el punto de fusión no necesariamente fluirán idénticamente. El polímero de más bajo MI, tiene una muy alta viscosidad y un muy alto peso molecular. En

muchos métodos de procesamiento es conveniente tener una resina que fluya con mucha facilidad. Esto se refiere a una resina con índice de fusión alto, el uso de estos materiales implica ciertas penalidades en otras propiedades físicas.

La propiedad más notable dependiente del índice de fusión es la resistencia al rompimiento por la tensión ambiental (E.S.C.R.) que cae drásticamente cuando en el índice de fusión es incrementado. El E.S.C.R. puede ser interpretado generalmente en términos de vida de servicio y resistencia general al deterioro por influencias externas.

b) Peso molecular y distribución del peso molecular.

El polímero de polietileno consiste de moléculas de diferentes pesos moleculares. Dos tipos de promedios de peso molecular son comúnmente usados y estos son: el número promedio  $M_n$  y el peso promedio  $M_w$ . El número promedio es determinado, contando el número molecular y dividiendo el peso total por el número total de moléculas.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^n NiWi}{\sum_{i=1}^n Ni}$$

Donde  $N_i$  = el número del peso molecular  $W_i$

Muchos de los efectos del peso molecular dependen desproporcionalmente de las moléculas más grandes de la mezcla, tanto que el peso promedio es usado para enfatizar la importancia de las moléculas grandes. Este promedio consiste en el peso de las moléculas de cada tamaño, multiplicado por su peso molecular, y la suma de éstos productos, por todos los tamaños representados, es dividido por el peso total de las moléculas.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^n NiWi^2}{\sum_{i=1}^n NiWi}$$

Donde  $N_i$  = el número del peso molecular  $W_i$

Estos dos promedios son idénticos si todo el material es de un solo tamaño. La relación  $M_w/M_n$  da un índice conveniente en la amplitud de la distribución del peso molecular y es llamada relación de dispersividad.

Un ejemplo de la curva de distribución del peso molecular entero se muestra en la siguiente figura:

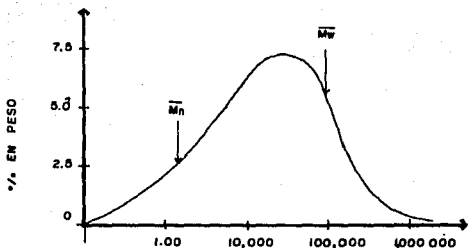


Fig. 7. Curva típica de distribución del peso molecular del polietileno.

En el caso de un polietileno con una distribución de peso molecular ancha, tiene diversas ventajas sobre el que la tiene estrecha. En el procesamiento tendrá más grande la sensibilidad de corte del flujo fundido. A baja tensión del corte de flujo fluirá poco, pero cuando la tensión del corte es incrementada, la velocidad del corte se incrementará en una cantidad desproporcionada.

El material de un índice de fusión similar de una distribución de peso molecular muy estrecha tiene usualmente mejores propiedades físicas que otro de una distribución muy ancha.

### c) Cristalización .

Es de mucha dificultad determinar la estructura exacta del cristal de polietileno en el sólido producido de la fusión en el procesamiento del plástico. Es generalmente asumido que el sólido normal tiene cristales de la misma naturaleza general, pero pequeños y fragmentados.

La molécula del polietileno es una vara recta. Resientes estudios indican que la vara de polietileno se dobla hacia atrás sobre ella misma, muy parecida a la regla plegadiza usada por los carpinteros, constituyéndose un "cristal liso plano" con el eje de la cadena principal en ángulo a la longitud del cristal.

La estructura cristalina visible del polietileno, enfriado desde su fusión toma la forma de una esfera, que es una estructura pequeña como un bastón acojinado completamente lleno de alfileres muy largos.

De la misma manera que se incrementa la densidad del polietileno, muchas de las propiedades del polímero cambian. La razón del por qué la densidad juega papel tan importante en las propiedades del

polietileno, es que la densidad es la medida de la cristalinidad. Los cristales del polietileno son más densos que los del polietileno amorfo.

El tiempo y las temperaturas elevadas, causan un incremento en el tamaño de los agregados cristalinos así como un incremento gradual en el tamaño de la cristalinidad total. Una de las razones del por qué el polietileno de alto peso molecular muestra características de envejecimiento superior, es la tendencia para las cadenas muy largas a limitar la cristalinidad y el tamaño del cristal.

La cristalinidad es responsable para muchos de la resistencia a la tensión del polietileno. Los enlaces entre las moléculas son muy débiles. Cuando la resina cristaliza, las moléculas se van acercando mucho más unas a las otras, tanto que las fuerzas intramoleculares débiles tienen una grandísima oportunidad de convertirse en efectivas y esto es lo que da al plástico su resistencia.

### 1.2.2 Propiedades Físicas.

Las propiedades físicas del polietileno son de muchos tipos tales como: propiedades mecánicas, propiedades de sólido, propiedades térmicas, propiedades eléctricas, propiedades ópticas, etc.

Las propiedades físicas dependen de las características básicas del polietileno, que son peso molecular, distribución del peso molecular y ramificación de cadenas.

Además, las propiedades físicas del producto moldeado dependen fundamentalmente de varias historias durante o después del proceso de moldeo.

Historias durante la extrusión. Temperatura de fusión, energía específica, tipo y dimensiones del extrusor y tamaño del troquel.

Historias después de la extrusión. Condiciones de enfriamiento, condiciones de estiramiento, forma y dimensiones del molde y condiciones de recocido.

En algunos casos, las historias son factores más importantes para las propiedades del producto final, que las características propias del polímero, porque estas historias ejercen influencias sobre la estructura del cristal del polímero sólido, tal como la cristalinidad, forma, tamaño y distribución de los cristales y orientación de éstos, los cuales afectan las propiedades físicas dominantes.

**a) Resistencia a la tracción .**

La resistencia a la ruptura teórica de enlace C-C de la cadena de polietileno es tan alta como de  $1.3 \times 10^4$  Kg/cm<sup>2</sup>, pero el rendimiento de la resistencia a la tracción de una muestra real de polietileno de baja densidad es de 50-140 Kg/cm<sup>2</sup> y de 220-350 Kg/cm<sup>2</sup>, en el caso de una muestra real moldeada de polietileno de alta densidad.

La resistencia de la tracción depende de la densidad que también tiene una buena relación con la rigidez.

**b) Resistencia al impacto.**

La resistencia al impacto del polietileno de alta densidad es influenciada considerablemente por la distribución del peso molecular así como también por el índice de fusión y la densidad.

Usualmente los métodos de "resistencia al impacto Izod" ó "resistencia al impacto Dart" están especificadas en el ASTM y son los usados para su medición , pero los resultados varían con las condiciones de moldeo y temple los cuales afectan el tamaño y distribución del glóbulo.

**c) Dureza.**

Mientras más alta sea la cristalinidad ó la densidad, el polímero más duro será:

POLIETILENO	DENSIDAD	CRISTALINIDAD	DUREZA (shore D)
Polietileno de baja densidad	0.920	65%	50
Polietileno de mediana densidad	0.940	75%	60
Polietileno de alta densidad	0.950	80%	65
Polietileno de alta densidad	0.960	90%	70

**d) Contracción del moldeo**

Esto significa el grado de encogimiento del producto moldeado de las dimensiones originales del molde usado. El Polietileno de baja densidad tiene una contracción de 1.5 a 2.5% y el Polietileno de alta densidad es de 2.5 a 3.5%.

**e) Temperatura de fragilidad.**

La temperatura de fragilidad del polietileno es de aproximadamente  $-125^{\circ}\text{C}$  y es mucho más baja que otros polímeros.

**f) Punto de fusión.**

Los cristales perfectos del polietileno tienen un punto de fusión de  $141.4^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo los polietileno de alta densidad vendidos comercialmente muestran un punto de fusión de  $132-135^{\circ}\text{C}$ .

**g) Conductividad térmica.**

El polietileno tiene más altas conductividad que otros polímeros y que otras olefinas. La muy alta conductividad térmica es importante en el procesamiento, porque muchos de los métodos de procesamiento involucran poner calor al interior del plástico y posteriormente sacar el calor del mismo.

Esto da al polietileno una considerable ventaja sobre el polipropileno en procesos tales como termoformado, moldeo por soplado y moldeo por inyección.

**h) Propiedades eléctricas.**

La resistividad de volumen del polietileno está en el orden de  $1 \times 10^{16} \Omega\text{cm}$ , pero es afectada marcadamente por las impurezas iónicas y el agua en el polímero.

La constante dieléctrica del polietileno es aproximadamente  $2.3 \times 10^3 \text{ Hz}$ .

**i) Permeabilidad a los gases.**

El polietileno, el cual es no polar, es permeable a los gases no polares considerablemente, pero es muy buena barrera a compuestos polares.

### **1.3 USOS Y APLICACIONES DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD.**

El polietileno de alta densidad ( $0.94-0.97 \text{ g/cm}^3$ ) es un material de muy alta cristalinidad (85-95%) y temperatura de fusión ( $135^{\circ}\text{C}$ ). De las tres propiedades mencionadas, la cristalinidad es fundamental, y las restantes son consecuencia de ella. A su vez, la alta cristalinidad de este tipo de polietileno se debe a que sus cadenas tienen muy pocas ramificaciones, por lo que pueden acomodarse bien en la red cristalina.

La gran aceptación que este material ha tenido, se debe a sus buenas propiedades físicas, químicas y eléctricas, combinadas con su bajo costo, en comparación con el de otras resinas.

El polietileno de alta densidad se procesa por todas las técnicas usuales para termoplásticos: moldeado por inyección, extrusión, termoformado y soplado.

Una de las desventajas del polietileno de alta densidad es que las variedades de bajo peso molecular tienden a ser frágiles.

Algunas aplicaciones especiales del polietileno de alta densidad son:

- La fabricación de recipientes de gran capacidad, como tambores de 200 lts. , en este caso se utilizan resinas de muy alto peso molecular , que tienen excelentes propiedades de impacto, alta resistencia al agrietamiento y alta resistencia química.
- La fabricación de películas para empaque con muy baja permeabilidad y menor absorción de grasas, así como la fabricación de películas para bolsas con alta resistencia al desgaste.

Las principales aplicaciones del polietileno para el moldeado por inyección son la mercancía general, vajillas domésticas, partes industriales y recipientes . Los grados para mercancía general están diseñados para tener una mejor procesabilidad sacrificando las propiedades mecánicas, mientras que los grados para los usos industriales y domésticos están diseñados para obtener unas mejores propiedades mecánicas y resistencia a romperse por la tensión ambiental (ESCR) para extender razonablemente la procesabilidad y mantenerla para grandes moldados.

Aunque es necesario usar un índice de fusión bastante alto para hacer práctico el proceso; el uso de materiales de índice de fusión alto implica ciertas penalidades en otras propiedades físicas.

La propiedad más notable dependiente del índice de fusión es la resistencia al rompimiento por la tensión ambiental (E.S.C.R.) puede ser generalmente interpretado en términos de vida de servicio y resistencia general al deterioro por influencias externas.

Un flujo muy grande de materiales también muestra pérdida en las propiedades físicas tales como la resistencia al impacto y a la elongación.



#### 1.4 ANÁLISIS DE MERCADO.

De acuerdo a las normas establecidas y a la clasificación de los productos químicos de la Secretaría de Energía Minas e Industria Paraestatal publicada en el Diario Oficial el 15 de agosto de 1989 y el 1 de junio de 1991. Esto clasifica al polietileno de alta densidad como un producto petroquímico secundario, donde es requisito indispensable para su elaboración solicitar permiso de la Secretaría de Energía Minas e Industria Paraestatal.

A continuación se contempla un pequeño estudio de mercado nacional del polietileno, se dan gráficos de producción, importación, exportación, ventas internas y el consumo nacional aparente, para dar un panorama del escenario donde se desenvuelve el mercado de este producto.

##### 1.4.1 Capacidad instalada.

Actualmente en México, el polietileno de alta densidad es producido únicamente por Petróleos Mexicanos contando con dos plantas productoras que a continuación se enlistan:

CENTRO	UBICACIÓN	CAPACIDAD
Complejo Escolin	Poza Rica, Ver.	100,000 ton/año
Complejo Morelos	Coatzacoalcos, Ver.	100,000 ton/año

En el año de 1989 entró en operación la planta del Complejo Petroquímico Morelos, a partir de entonces se registra un aumento en la producción de este petroquímico secundario. Ver gráfica No. 1.

##### 1.4.2 Importación y exportación del producto.

Durante el período de 1982 a 1985 la importación del polietileno mostró un comportamiento variable, registrándose en 1983 49.2 miles de toneladas, las cuales descienden a 18.8 miles de toneladas en 1984.

A partir de 1987 la importación de este producto mostró un comportamiento estable, tendiente a disminuir y desde 1989 por el inicio de operación de la planta las importaciones disminuyen notablemente y en 1991 no se registra volumen de importación.

De la exportación del polietileno cabe mencionar que en el período de 1982 a 1989 se registran volúmenes de exportaciones del producto, siendo en 1987 año de mayor exportación, alcanzando 9.6 miles de toneladas.

En 1990 aumenta considerablemente el volumen de exportación a consecuencia del inicio de operación de la planta del C.F.Q. Morelos. (Ver gráficas 2 y 3)

#### **1.4.3 Volumen de ventas interna.**

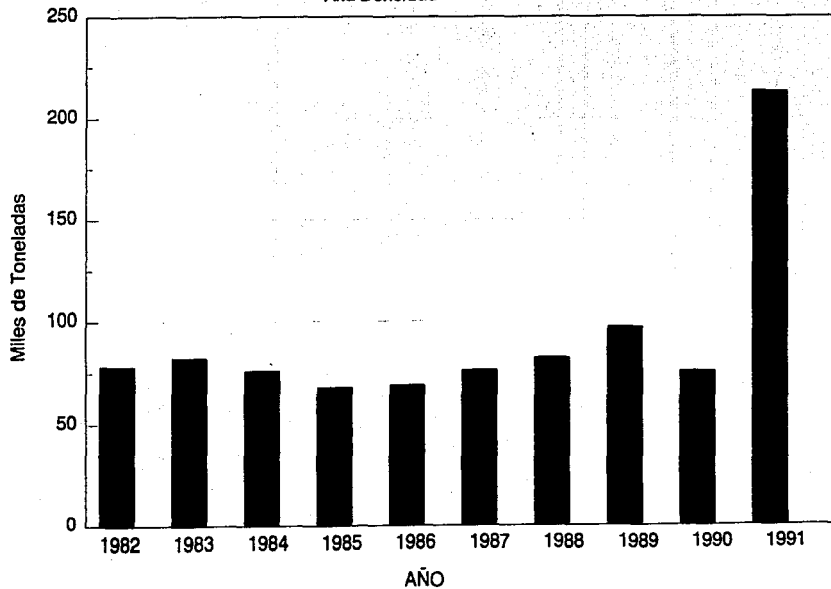
En el período de 1982 a 1987 se registran ventas internas mayores a la producción, el mercado nacional se abastece de la producción con la planta de polietileno en Poza Rica, Ver. Siendo el volumen de importación mayor de este período y a partir de 1989 se registró un aumento por el arranque de la otra planta, logrando abastecer el consumo nacional del producto y el excedente de producción se designó a la exportación de este producto, el mayor volumen a partir de 1990.

#### **1.4.4 Consumo nacional aparente.**

Como podemos ver en la gráfica No. 6 el consumo nacional aparente (C.N.A.) descendió durante el año de 1986 a 1987 de 150.5 miles de toneladas a 67.3 miles de toneladas, como consecuencia de la baja importación en 1987.

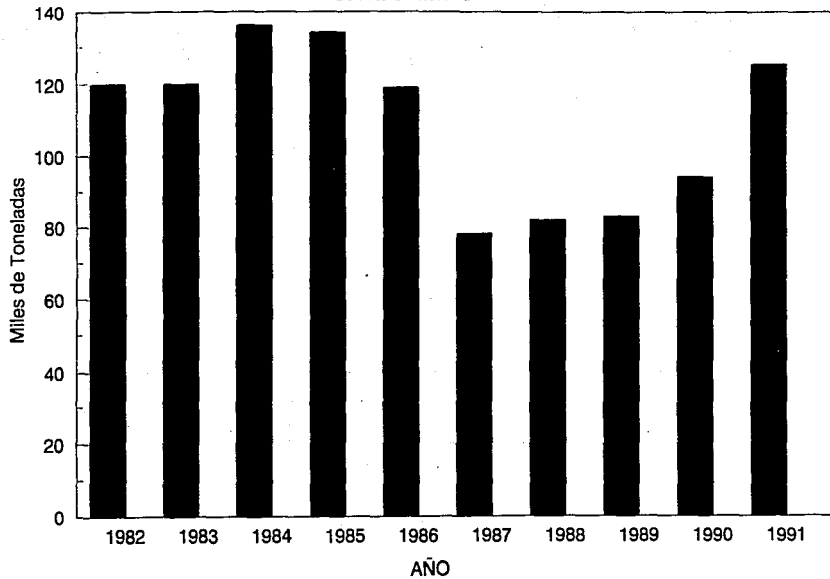
En el período de 1988 a 1991 el consumo nacional aparente se incrementa por el aumento en la producción, exportación y disminución de las importaciones del producto.

**GRAFICA No.1**  
**Elaboración de Polietileno de**  
**Alta Densidad**



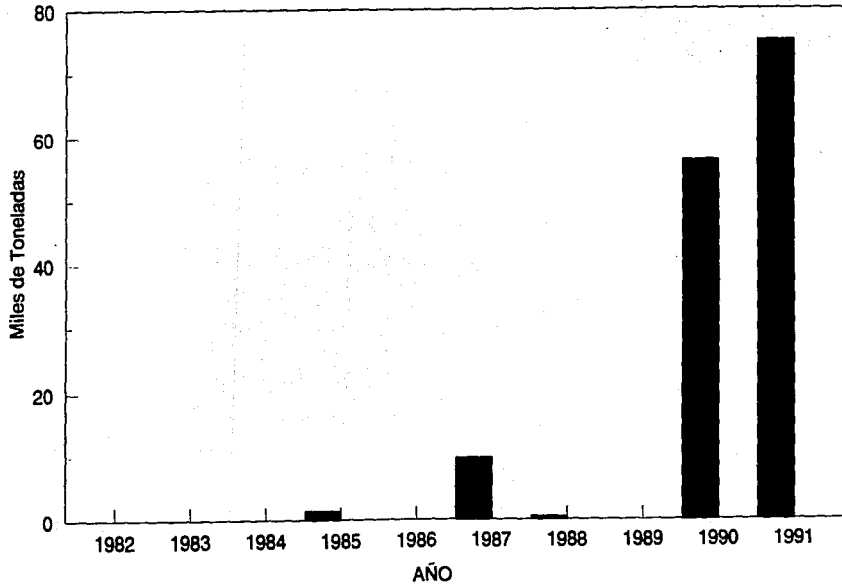
Referencia cuadro No.1

**GRAFICA No.2**  
*Volumen de las Ventas Internas del Polietileno  
de Alta Densidad*

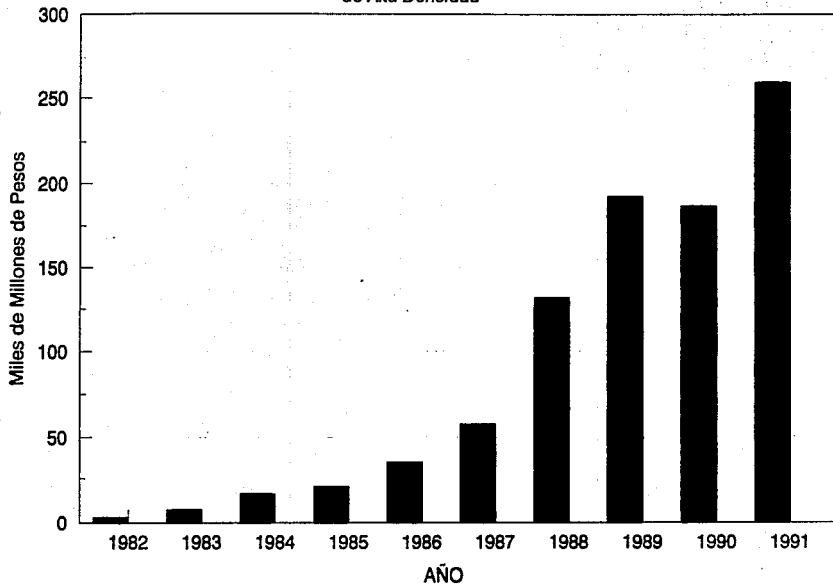


Referencia cuadro No.2

**GRAFICA No.3**  
*Volumen de las Exportaciones del Polietileno  
de Alta Densidad*

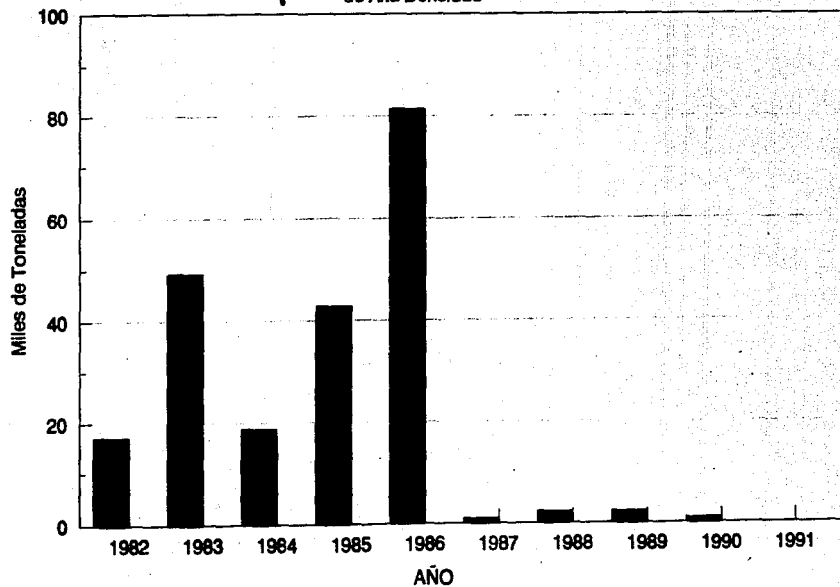


GRAFICA No.4  
Valor de las Ventas Internas del Polietileno  
de Alta Densidad



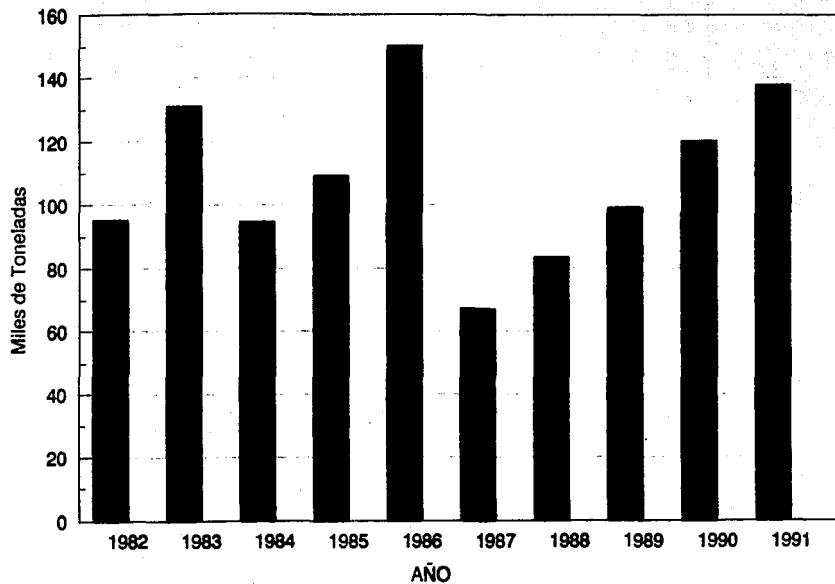
Referencia cuadro No.4

**GRAFICA No.5**  
**Volumen de Importaciones del Polietileno**  
**de Alta Densidad**



Referencia cuadro No.5

**GRAFICA No.6**  
**Consumo Nacional Aparente**



Referencia cuadro No.6



**Cuadro No.1**  
**Elaboración del Polietileno de Alta Densidad**

AÑO	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991
miles de Ton.	78	82	76	68	69	76	82	97	75	213

Fuente: Anuario estadístico 1992 PEMEX.

**Cuadro No. 2**  
**Volumen de las ventas internas del Polietileno de Alta Densidad.**

AÑO	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991
miles de Ton.	120	120	136	134	119	78	82	83	94	125

Fuente: Anuario estadístico 1992 PEMEX.

**Cuadro No. 3**  
**Volumen de exportaciones del Polietileno de Alta Densidad.**

AÑO	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991
miles de Ton.	--	--	--	1.4	--	9.6	0.5	--	56.4	75.1

Fuente: Anuario estadístico 1992 PEMEX.

**Cuadro No. 4**  
**Valor de las ventas internas**

AÑO	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991
miles de millones de pesos	3.2	7.6	16.4	20.4	35.2	57.7	132.0	192.5	187.0	259.4

Fuente: Anuario estadístico 1992 PEMEX.

**Cuadro No. 5**  
**Volumen de importaciones**

AÑO	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991
miles de Ton.	17.2	49.2	18.8	42.8	81.5	0.9	2.1	2.2	0.9	—

Fuente: Anuario estadístico 1992 PEMEX.

**Cuadro No. 6**  
**Consumo Nacional Aparente**

AÑO	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991
miles de Ton.	95.2	131.2	94.8	109.4	150.5	67.3	83.6	99.2	120.5	137.9

Fuente: Anuario estadístico 1992 PEMEX.

## CAPITULO II

### DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO.

#### 2.1 CONTORNO DEL PROCESO.

El diseño de la planta de polietileno de alta densidad con capacidad anual de 100,000 toneladas consiste en las siguientes secciones y trenes.

Preparación del catalizador	1 tren
Polimerización	2 trenes
Secado del polímero	2 trenes
Recuperación del solvente	1 tren
Polímero terminado y empaçado	2 trenes

Dos clases de producto pueden ser simultáneamente producidos con los dos trenes en paralelo. Sin embargo, algunos tipos de polímeros para la elaboración de la película y polímero para ser soplado son producidos por los dos trenes de polimerización integrados entre sí.

El solvente es descargado de un carro tanque y es almacenado. Tres tipos de catalizador son preparados para cubrir todas las clases de resinas SUNTEC. Los catalizadores son sintetizados a partir de ocho tipos de materias primas para catalizador y almacenado en una atmósfera inerte. Todas las operaciones de la sección de preparación de catalizador son en forma intermitente ó lotes.

Los componentes del catalizador, etileno y hexano son alimentados continuamente al reactor. La polimerización se lleva a cabo continuamente a una presión de 10 Kg/cm<sup>2</sup> y a una temperatura de 83°C. La lechada de polímero en suspensión consiste de polímero hexano y el etileno sin reaccionar, es conducida a un recipiente agotador donde el gas es recirculado al reactor. Una pequeña cantidad de gas es desechado para prevenir un acumulación de gas inerte en el reactor.

La pasta húmeda de polímero que tiene una pequeña cantidad de hexano es transferida a un secador en el cual es secada en atmósfera inerte. Del secador de polvo del polímero es conducido neumáticamente a la sección de terminado, bajo un atmósfera inerte. El hexano usado que es recuperado de las centrifugas y el secador es llevado donde al hexano es destilado y recuperado.

El hexano usado contiene pequeñas cantidades de polímero de bajo peso molecular e impurezas. El hexano es alimentado a la torre de destilación, de donde, el polímero de bajo peso molecular es eliminado.

En la sección de terminado del polímero y almacenado del producto, el polímero en polvo es mezclado con estabilizadores, parafina y es continuamente alimentado al pelletizador. Los pellets son secados y conducidos neumáticamente a unas tolvas, donde son mezclados para obtener un producto uniforme. La combinación aire pellets son conducidas a las tolvas de empaque y los pellets son empacados en sacos, apilados y almacenados.

Algunos de los pellets son enviados a una tolva de embarque a granel para cargarse en camiones. Cada sección se describe con detalle a continuación.

## 2.2 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.

Los catalizadores consisten de tres tipos para cubrir todos los grados de resinas. Cada tipo está hecho de dos componentes individuales, donde uno de estos componentes es un componente sólido y el otro un componente líquido. Los tres tipos de catalizadores son los siguientes:

- a) El tipo MUA para inyección, monofilamento y grado cinta

Componente sólido MUA

Componente líquido MC-1 ó MC-4

- b) El tipo MUC para grado inyección

Componente sólido MC

Componente líquido MC-4

- c) El tipo para grados película y soplado:

Componente sólido MUF

Componente líquido MCF ó MC-4

En el proceso de preparación del catalizador, las operaciones son llevadas a cabo por lotes o baches y es necesario que esta operación sea llevada a cabo en una atmósfera de nitrógeno puro, para evitar trazas de aire y humedad que hacen decrecer la actividad del catalizador. Los materiales son transportados por diferencia de presión de un tanque a otro y la cantidad de material es medido en forma de líquido ó en solución por un medidor de flujo volumétrico FS ó por nivel en un tanque de retención. La sección de preparación de catalizador consiste de cuatro partes de proceso las cuales son:

- almacenamiento de materias primas para el catalizador
- síntesis del catalizador
- tratamiento del catalizador de desecho
- alimentación del catalizador al reactor

Los catalizadores son sintetizados de las siete materias primas que son: MK-4, MC-3, MC-4, MB-1, MB-2, MB-3, MC-1, MC-3 y MC-4 son compuestos de alquil aluminio que son químicamente muy activos y reaccionan con el aire y la humedad en las superficies de la solución, generando calor, y humos densos que contienen gases de hidrocarburos. Por lo tanto, esta solución deberá ser cubierta con un gas inerte tal como el nitrógeno seco y se manejarán cuidadosamente en el proceso.

Cada una de estas es alimentada al tanque de dilución de catalizador crudo, D-201 del cilindro de transporte y diluida con hexano a temperatura ambiente. La solución de alquil aluminio diluida es enviada a su respectivo recipiente y se almacena como sigue:

- El MC-1 en el F-201 a una concentración de 15% peso
- El MC-3 en el F-203 a una concentración de 30% peso
- El MC-4 en el F-204 a una concentración de 20% peso

A esta concentración, la solución es baja para ser pirofórica en el aire. Después de haber sido recibida la solución en el tanque de almacenamiento, el nitrógeno puro es burbujecado a la solución para hacer la concentración uniforme en el tanque.

Por otro lado el MB-2, MB-4 y MK-4 no son tan activos como los compuestos de alquil aluminio. Estas materias primas son transferidas directamente a cada tanque de almacenamiento de los cilindros para transporte y el MB-2 es almacenado en el F-202, MB-3 en el F-205 y MK-4 en el F-206.

Por último el MB-1 que es un polvo; es alimentado al F-207 del tambor de transporte a la síntesis.

Los cuatro recipientes de preparación el D-202, D-203, D-204 y D-205 son usados para la preparación, así como también el almacenamiento de los materiales intermedios para el componente sólido del catalizador MS.

- En el D-202 el MK-4 es diluido con el hexano
- En el D-203 el MH-10 es sintetizado del MB-1, MB-2 y MC-1
- En el D-204 el MH-10 es concentrado por evaporación del hexano
- En el D-205 el MH-81 es sintetizado a partir del MH-10 y el MB-3

Los recipientes de preparación D-211 y D-212, son usados para la preparación así como para el almacenamiento de componentes líquidos del catalizador MC.

- En el D-211 la solución MC-1 es diluida y almacenada
- En el D-212 la solución MC-4 es diluida y almacenada

La temperatura del D-203 y D-204 es controlada por un TIC que alimenta vapor a control de temperatura y una bomba que extrae el condensador de la camisa. La temperatura del D-205 es controlada por un TIC utilizando un medio de enfriamiento a -28°C. Los materiales intermedios son alimentados al reactor de catalizador D-221, el cual tiene una camisa y un agitador, el componente sólido del catalizador es sintetizado en forma de suspensión. El catalizador sólido es sintetizado como sigue:

El MUA es sintetizado a partir del MH-81 y el MK-4 , el MUC es modificado por el MC-3 del MUA. Ver diagrama síntesis de catalizador.

La reacción sintética del catalizador sólido es llevada a cabo como sigue:

Primeramente el hexano es alimentado al reactor de catalizador, inmediatamente los materiales intermedios tales como el MH-10, MH-81 ó MK-4 son alimentados en forma continua y simultáneamente por el FIC controlando una cantidad específica. Cuando la cantidad total de materiales intermedios alcanza un valor definido, la válvula de control FSC se cierra automáticamente.

La temperatura del reactor es controlada por un TIC para un valor específico. Después de que la reacción se completó, el catalizador sólido es separado por medio de un solvente por decantaciones repetidas.

En el caso del MUC, el MC-3 es mezclado en el D-221. Después el catalizador sólido es lavado con hexano, este es diluido nuevamente con hexano y alimentado a un tanque de almacenamiento de catalizador, en el cual estará en forma de suspensión. Hay tres tanques de almacenamiento para catalizador sólido: el F-231, F-232 y F-233.

Después de la decantación, el solvente de desecho es almacenado en el F-261 y alimentado al F-262 para eliminar el componente catalítico residual con agua. Después el hexano y el agua son mezclados y sedimentados para separarse en el F-262 el solvente de la capa superior se regresa al F-601 en la sección de recuperación del solvente. Por otro lado, el agua que contiene hidróxidos metálicos de la capa inferior , es enviada al W-262 y los componentes metálicos precipitan ó flotan en grumos ó coágulos, después de la reacción de coagulación con un coagulador. Estos grumos que precipitan o flotan son suministrados al secador de lodos M-216 y secado con vapor. El hidróxido metálico seco, queda disponible.

En la sección de preparación del catalizador, la máquina de refrigeración R-281 es instalada. La solución de agua con etilenglicol es enfriada a  $-28^{\circ}\text{C}$  y es usado como medio de refrigeración para el reactor del catalizador D-221, para un tipo específico de catalizador. Esta solución también es usada para el enfriamiento del D-205.

El MC-1 en el D-211 ó el MC-4 en el D-212, es enviado al tanque de alimentación del catalizador al reactor D-301 es descrito en la sección de polimerización.

## **2.3 POLIMERIZACIÓN.**

### **2.3.1 Sistema de alimentación del catalizador.**

El componente del catalizador sólido MS, es almacenado en tanques de almacenamiento de MS, F-242-1 y F-242-2. El F-242-1 tiene un agitador para prevenir la sedimentación de las partículas sólidas en el fondo. El F-242-2 se mantiene a  $3 \text{ Kg/cm}^2$  con nitrógeno puro para estar completamente libre de venenos de catalizador como son: agua, CO, etc.

La lechada de catalizador sólido es enviada al reactor por la bomba de alimentación de MS, G-242 que es del tipo de doble diafragma de calibración constante.

El catalizador líquido MC, es almacenado en el tanque de alimentación F-241-1 en una atmósfera inerte. El sistema de alimentación de MC es como sigue: el F-241-1 y F-242-2 son mantenidos a  $14 \text{ Kg/cm}^2$  y  $13.5 \text{ Kg/cm}^2$  respectivamente con nitrógeno puro y el catalizador líquido es enviado al reactor por diferencia de presión y a control de flujo. El F-242-2 esta controlado entre dos niveles, nivel alto y nivel bajo. Cuando el nivel del F-241-2 tiende a bajo nivel, la válvula accionada por solenoide es abierta automáticamente y el catalizador MC es enviado al F-241-2 desde el F-241-1 por presión y control de flujo hasta que al F-241-2 tiende a alto nivel.

Aproximadamente cada ocho horas, el catalizador líquido es cargado al F-241-2. El catalizador líquido es alimentado continuamente del F-242-2 al reactor por FIC.

El índice de producción del reactor es aproximadamente proporcional al índice de alimentación del catalizador sólido, por tanto, la alimentación constante de MS es muy importante para la operación estable del reactor. La cantidad de flujo de catalizador MC es determinada por la concentración de MC en el reactor, esta es mantenida constante de acuerdo al valor específico de cada grado de polímero.

### 2.3.2 Polimerización.

El etileno, co-monomero (en este caso tipo co-polímero), el modificador del peso molecular (hidrógeno), hexano y el catalizador son alimentados continuamente al reactor D-301. La polimerización se lleva a cabo a una temperatura de 83°C y 10 Kg/cm<sup>2</sup> de presión, en ausencia estricta de venenos para el catalizador tales como el agua, oxígeno, monóxido de carbono y bióxido de carbono.

El polvo del polietileno producto de la polimerización, forma una lechada suspendida por agitación. La potencia de agitación es muy importante y deberá ser suficiente para mantener la lechada en suspensión para que el polvo del polímero no se sedimente.

El calor de reacción es removido por el enfriamiento de la chaqueta y la vaporización del hexano del reactor. La temperatura del reactor es controlada en forma exacta y precisa por el sistema de enfriamiento exterior basado en la vaporización y condensación del hexano.

El etileno es alimentado al reactor por el PIC, que mantiene la presión constante del reactor a 10 Kg/cm<sup>2</sup>. El modificador de peso molecular en el reactor. El co-monomero, que es propileno líquido es alimentado al reactor por una bomba dosificadora de diafragma la G-303.

Los catalizadores sólido y líquido son diluidos por el hexano y son alimentados al reactor. La cantidad de flujo de hexano, es controlado por un FIC. La concentración de polímero en la lechada es mantenida constante por el control de la reacción etileno/hexano, mientras que la velocidad de producción es controlada por la cantidad de catalizador alimentado. Las propiedades del polímero que se produce en el reactor son controlados por el tipo de catalizador, las concentraciones de los componentes de cada catalizador en el reactor, la composición de la fase gaseosa del etileno, hidrógeno y las cantidades específicas de co-monomero. La composición de la fase gaseosa en el reactor es analizada en forma continua por cromatografía de gases y esta es controlada por la cantidad de alimentación de materias primas.

El sistema de enfriamiento exterior, es el único método para remover el calor de la reacción. El gas rico en etileno es introducido en el fondo del reactor y el etileno es disuelto en el hexano mientras que el hexano es vaporizado con burbujas de gas. El calor de reacción es removido por el calor latente de vaporización. El gas que sale del reactor es rico en vapores de hexano y entra al lavador F-301, donde el polvo de polietileno arrastrado, es depurado del gas por rocío de hexano condensado.

Entonces, el gas es enfriado en dos condensadores en el E-301 (con agua de enfriamiento) y el E-302 (con agua refrigerada a 5°C).



En el acumulador del reactor, el F-302, el gas y el hexano condensados son separados y una pequeña parte del gas es purgado a la planta para evitar acumulación del gas inerte en el reactor.

Aproximadamente la mitad del solvente condensado es enviado a lavador el F-301 y el resto es enviado directamente al reactor. El gas effluente del F-302 es comprimido por el soplador C-301 y es reciclado al reactor. Una parte del gas comprimido en el C-301 es desviado lateralmente al primer condensador el E-301. La cantidad de flujo por el directo (recirculación al soplador) es controlado por el TIC del reactor. La línea del directo ó by-pass, esta equipada con una válvula antisurge para proteger el soplador del surge.

Cuando la temperatura de polimerización se incrementa rápidamente la temperatura puede ser bajada por desfogue del gas desde el F-302, cuando el C-301 se para. sin embargo si la reacción se desboca, la cual no puede ser controlada venteando el sistema como se explico anteriormente, por el sistema de desfogue de emergencia la polimerización puede ser parada por el sistema de asesinato de emergencia del F-305.

Una pequeña cantidad de metanol es almacenado en el F-305, el metanol puede ser alimentado al interior del reactor el D-301 por el control remoto desde el tablero de control para parar de inmediato o matar la reacción de polimerización.

En el agotador D-321, la presión es reducida de 10 Kg/cm<sup>2</sup> a cerca de 0.7 Kg/cm<sup>2</sup>, el etileno sin reaccionar y el co-monomero son lavados y el polvo arrastrado es removido del gas recuperado en el lavador agotador F-321.

La lechada del polímero agotada de etileno sin reaccionar es normalmente enviada al tanque de almacenamiento de lechada, el F-501, por la bomba de descarga del agotador G-323.

El nivel de lechada del agotador es detectada por absorción de rayos gamma y es controlado por el LIC-FIC en cascada. Los tanques de purga F-361 y F-362 tienen la suficiente capacidad para toda la lechada del reactor y el agotador.

Cuando la polimerización es detenida por el paro ordinario del reactor ó paro de emergencia por falla mecánica, toda la lechada del reactor y del agotador son drenados al F-361 y F-362, es enviada al tanque de almacenamiento de lechada, el F-501 por la bomba de purga, la G-361.

## 2.4 SECADO DEL POLÍMERO.

La lechada es almacenada en el tanque de almacenamiento de lechada F-501 y es circulada por la bomba centrífuga de alimentación la G-501. Una parte de la circulación es continuamente alimentada a la centrífuga M-501 por un FIC.

La sosa cáustica es suministrada al tanque de almacenamiento de sosa cáustica F-502 a través de una tubería. Mientras circula la lechada del polímero, una pequeña cantidad de sosa cáustica en la solución acuosa en el fondo del F-501 se descarga en la fosa de desecho de catalizador W-261, donde es tratado.

La presión del F-501 es mantenida aproximadamente a 0.4 Kg/cm<sup>2</sup> y la presión de circulación de la lechada es controlada por un PIC.

La centrífuga tipo vertical es el decantador-depurador, donde el hexano el polvo de polietileno son separados. Por la parte superior de la centrífuga, el hexano separado es descargado y enviado al tanque de hexano usando el F-541. La pasta húmeda del polímero conteniendo una pequeña cantidad de hexano, es descargado del fondo de la centrífuga y transferido al secador del polímero M-521, a través de un transportador de tornillo P-501.

El secador es de tipo rotatorio (tubo), donde la pasta húmeda es calentada por contacto de tubos con circulación interna de agua caliente donde el solvente de la pasta húmeda es vaporizado. La fuente de calor del secado es agua caliente, cuya temperatura es mantenida entre 95 y 98°C por un TIC. El agua caliente es almacenada en el tanque F-521 y es calentada con vapor y circulada a través del secador por la bomba G-521.

El nitrógeno es circulado a través del secador, el hexano vaporizado es arrastrado con nitrógeno y entra por el fondo del vapor de hexano T-521.

En el T-521 el nitrógeno conteniendo vapores de hexano, primeramente es enfriado por el rocío de solvente circulado por la bomba de solvente G-522, enseguida el vapor además de enfriado por un rocío de solvente que es circulado por la bomba de hexano frío G-523, este solvente es enfriado cerca de 10°C en el enfriador de solvente E-521, con agua refrigerada a 5°C.

El hexano condensado es descargado al tanque de arranque de hexano usado, F-541, por un control LIC del T-521 el nitrógeno de arrastre que viene del T-521 es comprimido por el secador C-521 y calentado en el calentador de gas de arrastre el E-522, con vapor para reciclarse al secador.

La presión del sistema de la centrifuga y el secador se mantiene a 100-500 mm H<sub>2</sub>O.

El polvo secado es conducido neumáticamente del secador a los recipientes de almacenamiento de polvo seco F-710 y F-711 donde se almacena bajo atmósfera inerte. El hexano gastado es enviado del F-541 a la sección de recuperación de solvente por la bomba G-541 controlada por un LIC.

## 2.5 RECUPERACIÓN DEL HEXANO.

El hexano que retorna del F-541 y F-262, es alimentado al desparafinador F-655, junto con hexano crudo del F-601 por un control de FIC. El solvente usado contiene una pequeña cantidad de polímero de bajo peso molecular, que es parafina, agua y polímero. El hexano crudo es bombeado de un autotanque al F-601.

Los tanques de almacenamiento de hexano F-601 y F-602 cuentan con aspersores externos de agua para enfriarlos cuando hace calor y para prevenir la elevación de la presión.

Estos tanques están bajo una atmósfera de nitrógeno y la presión está controlada por un PIC.

El hexano gastado en F-611, es circulado a través del rehervidor desparafinador E-611, donde el hexano es vaporizado. La concentración de parafina en el F-611 es mantenida alrededor de 3 a 7% de peso y alrededor de 87°C y 1 Kg/cm<sup>2</sup>.

En el fondo del F-611 el filtro de fondos del desparafinador M-612, está equipado para filtrar una pequeña cantidad de polímero.

La solución de parafina es alimentada al evaporador de película M-613 1, 2 y 3 de la línea de circulación del E-611 por un FIC.

En el M-613 1, 2 y 3, el contenido de parafina es elevado aproximadamente a un 90% en el peso por el calentamiento de la camisa y la solución de parafina concentrada es almacenada en el F-613 1, 2 y 3.

La parafina en el F-613 1, 2 y 3 es alimentada al segundo evaporador de película M-613-4 para ser concentrada más densamente.

La parafina concentrada es enviada y almacenada en el F-614. La parafina es alimentada al escamador de parafina M-614 por lotes, este equipo cuenta con un sistema de remoción de electricidad

estática, una parte de esta parafina en escamas es usada como aditivo, en la sección de terminado. El vapor de hexano evaporado en el F-611 es alimentado al plato inferior del preparador del hexano, F-612 a través del ciclón desparafinador, M-611 donde la neblina de hexano y parafina es separada del vapor. La fracción pesada de hexano de punto de ebullición más alto es drenado del fondo del T-622.

El T-621 con rehervidor de vapor E-621, es operado a la temperatura de 82-86°C y a la presión de 0.7-0.9 Kg/cm<sup>2</sup>. Los vapores de hexano del domo del T-621 son enfriados en el E-622 y algunas impurezas del hexano condensadas, son extraídas por agua, la extracción es llevada a cabo en el tambor de reflujo F-620 y la mezcladora es una bomba especial M-620.

El agua de proceso es alimentada por un lado del F-620 y es separada en el F-620. El agua, mezclada con solvente y sedimentada se descarga al drenaje por LIC del F-620.

El hexano del F-620 es parcialmente alimentado al T-611 por el FIC, como reflujo y el resto es alimentado al separador de residuos ligeros T-631 por la bomba G-620 con un LIC.

El hexano del G-620 es calentado en el E-634 y alimentado al plato superior de la T-631 donde los residuos ligeros son separados.

El vapor de hexano es enfriado y condensado en el E-632 y recirculado al domo del T-631 y de éste al F-630.

Los residuos ligeros son alimentados al E-630 desde el F-630 a control de presión por un PIC y son enfriados por agua refrigerada para recuperar lo que se pueda de solvente, los ligeros no condensados se mandan al venteo.

El T-631 es operado a 0.5-0.8 Kg/cm<sup>2</sup> a 78-84°C. El hexano es drenado en el fondo del T-631 hacia la columna de absorción la T-632, donde se desplaza por un tamiz molecular que remueve las trazas de impurezas.

El hexano es analizado por cromatografía de gases antes y después de la absorción para examinar su calidad. El hexano es almacenado en el tanque de almacenamiento de hexano puro, el F-602.

El hexano puro es suministrado a todas las secciones, excepto la de terminado, a tres presiones diferentes, que son hexano puro (sc) continuo por la G-602, hexano de sello (hs) por la G-603 y el hexano de lavado o discontinuo por la G-604.

## 2.6 TERMINADO Y EMPACADO DEL POLÍMERO.

La sección de acabado incluye el proceso desde la salida del secador hasta el sistema de pelletización y el sistema de empaque. Un sistema de transportación neumática es usada para la transportación de polvo de polímero y pellets así como los estabilizadores agregados al producto terminado. El sistema de conducción neumática, tiene siete ramales, que son individualmente llamados, líneas neumáticas número 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7. Las líneas 1 y 2 son usadas para la transportación del polvo del polímero y tienen adaptados un sistema de circulación del nitrógeno. Las líneas 3, 4 y 5 son para transportar pellets y el aire es usado como medio de transporte.

La línea 6 es usada para el transporte del estabilizador, usándose aire para este fin. El funcionamiento de estas líneas neumáticas es controlado automáticamente por un sistema de instrumentos eléctricos, instalados en el cuarto de control. La línea 7 es usada para el retorno de pellets, desde la tolva de embarque a granel a las tolvas de almacenamiento intermedio que es operada manualmente cuando se necesita.

El polvo del polímero del secador es cargado a la línea neumática presurizada No. 1 a través de una válvula giratoria y es acarreado a la tolva de almacenamiento de polvo de polímero F-710 y/o F-711 a través del separador ciclónico. El polvo fino es filtrado en el filtro M-712 instalado en la línea 1 y el gas nitrógeno es reciclado al secador. La línea neumática No. 1 es operada continuamente.

El peso del polímero en las tolvas F-710 y F-711 es medido por la celda de carga, para ajustar y balancear la diferencia de flujo de material entre la sección de polimerización y la sección pelletizadora.

Las líneas de transporte del F-711 y F-710 a la tolva de alimentación de polvo de polímero F-721, sobre el techo del cuarto de acabado es llamada línea neumática No. 2. La operación de la línea es controlada por el nivel de polvo, en el F-711.

El soplador de nitrógeno C-721 trabaja continuamente, pero el alimentador giratorio No. 2 trabaja periódicamente, de acuerdo con el nivel del polvo F-721. Cuando el nivel del polvo tiende a bajar, el alimentador rotatorio No2 comienza a trabajar y conduce al polvo al F-721 hasta que el nivel del polvo tiende a ser muy alto.

El polvo del polímero en el F-721 es descargado por el banco alimentador P-721 a través del alimentador de tornillo P-701 al mezclador intensivo continuo (C.I.M.), X-710. El banco alimentador P-721 tiene un sistema de pesada automática para controlar la velocidad de pelletización.

Los estabilizadores y el H-1, que es parafina son adicionados al polvo de polietileno en la sección de acabado 07. Tres alimentadores son polvo y se alimentan al mezclador intensivo y continuo ( C.I.M.) X-710 a través del alimentador de tornillo del C.I.M., P-710 separadamente por cada banco alimentador de tornillo del CIM, desde las tolvas de almacenamiento. Desde los sacos, los aditivos son transferidos a las tolvas de almacenamiento F-761 respectivamente, por un sistema neumático al vacío llamado línea No. 6 y son alimentados al P-701 por los bancos alimentadores P-762-1 y P-762-2 respectivamente.

El polvo de polímero conteniendo estabilizadores, es alimentado al CIM X-701 y es fundido por el calentamiento de la camisa y la fuerza del tornillo. Entonces, el polímero fundido y amasado en el X-701 desciende al extrusor inferior X-702. La temperatura del polímero fundido varía en el rango de 150 a 220°C dependiendo de la clase del polímero.

En el extrusor inferior X-702 el polímero fundido es pelletizado, con un mecanismo cortador bajo agua.

La velocidad de producción de pelletización es controlada por la velocidad de alimentación de polvo al X-701 del P-701. Es importante ajustar la rotación del tornillo del X-702 de acuerdo a la cantidad del polímero fundido del X-701.

El polímero fundido pasa a través de un dado y extruido en agua caliente que es circulada por la bomba de agua de enfriamiento de pellets (PCM) G-701 que succiona del tanque de PWC el F-701 y cuya temperatura es de 80°C y es pelletizado por una cortadora. El tamaño de los pellets de polímero es regulado por el cortador sumergido en agua y que tiene velocidad variable.

El polímero pelletizado es transportado al deshidratador M-700-1 con agua caliente donde el pellet es separado del agua caliente. Los pellets son secados en el secador centrífugo M-701 y los pellets de gran y poco tamaño son separados por la criba oscilatoria M-702.

Los pellets de polietileno terminados, son almacenados temporalmente en las tolvas del extrusor F-702 y son llevados a las tolvas de retención F-731 y F-732 por la línea neumática No. 3. El F-731 y el F-732 reciben los pellets de polímero alternadamente cada hora.

Después el grado de fusión, color y forma de los pellets son inspeccionados en la tolva de retención F-731 ó F-732. El producto de buena calidad es alimentado a una de las tolvas intermedias F-741, F-742, F-743, F-744 y F-745 por la línea neumática No. 4 mientras que el producto de baja calidad es drenado a la tolva F-740. Cuando se acumulan 50 Ton de pellets en las tolvas intermedias, son arrastrados en el

mezclador de aire M-751 por la línea neumática No. 5 donde los pellets son mezclados para darle uniformidad con una gran cantidad de aire del C-752.

Los pellets mezclados son llevados a la tolva de empaqueo F-751 ó F-752 por la línea neumática No. 5 y algunas veces se llevan a la tolva de embarque F-753 ó F-754 según sean las necesidades. En caso de que se requiera transporte de pellets desde las tolvas intermedias o desde el M-751 al F-751 ó F-752, la misma línea neumática No. 5 es usada.

Los pellets en la tolva de empaque F-751 ó F-752 son pesados con precisión en lotes de 25 Kg, en la báscula P-792 y son empacados en bolsas de producto terminado, por empacadores manuales M-791 ó M-792.

Por otro lado, los pellets en la tolva de embarque a granel son pesados por la celda de carga y son cargados en carros.

Las bolsas de producto son llevadas sucesivamente al pelletizador M-795, donde cuarenta sacos son apilados en tarimas de madera.

Entonces, el producto en las tarimas es almacenado para la última inspección de control de calidad para ser embarcado.

## CAPITULO III

### **LOCALIZACIÓN DE PUNTOS DE MUESTREO EN DIAGRAMAS, PARÁMETROS A CONTROLAR E INTERPRETACIÓN DEL ANÁLISIS.**

La planta de polietileno de alta densidad del complejo petroquímico Morelos produce los polietilenos grado 65050 y 60120 (esta clasificación corresponde a normas mexicanas para clasificación de polietilenos de acuerdo a MI y densidad).

La planta tiene operando los dos trenes en paralelo el tren A produce el grado 60120 y el tren B el 65050. Estos dos tipos de polietileno difieren en su Índice de fluidez (MI) y densidad, por lo que cada tren opera bajo las condiciones específicas para cada grado.

En este capítulo se localizan los puntos de muestreo por secciones en diagramas de proceso. Para cada punto de muestreo se enlistan los análisis requeridos, las especificaciones de control, interpretación y resultados, parámetros a controlar en el proceso y los procedimientos de muestreo para diferentes muestras .

Un buen análisis comienza desde el muestreo, sin este, los resultados obtenidos no son confiables , por lo que se debe de tomar en cuenta los procedimientos de muestreo ya establecidos.

#### **3.1 LOCALIZACIÓN DE PUNTOS DE MUESTREO.**

Los puntos de muestreo se señalan en los diagramas 3.1 al 3.7 ,los cuales están por secciones, estos puntos de muestreo se enumeran en las líneas de proceso donde son tomadas las muestras para su posterior análisis.



### 3.2 DESCRIPCIÓN DE LOS PUNTOS DE MUESTREO Y ESPECIFICACIONES DE CONTROL.

Toma de muestra	Tipo de muestra	Punto de muestreo	Análisis requerido	Especificaciones de control
<b>Preparación del Catalizador</b>				
1	MB-1	Tambor	Pureza Mg	>99.9%
2	MB-2 (concentrado)	Tambor	Pureza n-BuCl	>=99.5% wt
3	MB-3 (concentrado)	Tambor	Pureza n-BuOH	>=99.5% wt
4	MK-4	Tambor	Ti, Cl	Ti = 9.1 mol/l
5	MC-1,MC-3,MC-4	Contenedor	Al, Cl	MC-1 Al=23.3±0.3% wt MC-3 Al=20.3-21.5% wt Cl=55.2-56.3% wt MC-4 Al=13.5±0.1% wt
6	MB-2 (diluido)	F-202	Concentración	50 ± 5% Vol
7	MB-3 (diluido)	F-205	Concentración	50 ± 5% Vol
8	MC-1,MC-3,MC-4	D-201	Al, Cl	MC-1 Al=0.90±0.09 mol/l MC-3 Al=1.50±0.15 mol/l Cl/Al =2.00±0.10 mol/l MC-4 Al=0.70±0.07 mol/l
9	MK-4 (diluido)	D-202	Ti	Ti=0.80±0.08 mol/l
10	MC-1,MC-4	D-212	Al	_____
11	MC-1,MC-4	D-212	Al	_____
12	MR12,MH-10	D-203	Mg, Al	Mg+Al = 1.00±0.10 mol/l Mg/Al = 6.0 (+1.0) (-0.5)
13	MH-10	D-203	Mg, Al	Ídem
14	MH-81	D-205	Mg, Al-Obu	Mg+Al = 0.80+0.10 mol/l -Obu/(Mg+Al)=0.40+0.05
15	MUA, MUC	D-221	Concentración sólido	MUA 45-47 g/l MUC 30 g/l

Toma de muestra	Tipo de muestra	Punto de muestreo	Análisis requerido	Especificaciones de control
16, 17, 18	MUA, MUC	F-2311 F- 232 F- 233	Concentración del sólido cloro en el filtro	MUA
19	MC-1, MC-4	F-241	Al	MC-1, NC-4 Al=0.24 mol/l
20,21	MUA, MUC	F-242-1 F242-2	Ti	Ti= 3.0 g/l
<b>Secc. 02 de polimerización.</b>				
22	Mezcla de gases Etileno, Hidrógeno Propileno + Hidrocarburos	C-301 (descarga)	Cromatografía	(1)
23	Lechada	D-301 (descarga)	Polvo seco Ml, densidad	(1) (1)
24	Lechada	D-321	Solvente pureza  Polvo seco Densidad de bulto Concentración de lechada Distribución del tamaño de partícula	Butanol = 2 mg/l n-Octano = 0.5 mg/l  0.3 - 0.4 mg/cm <sup>3</sup> 30 - 35% wt
<b>Secado de muestra.</b>				
25	Sosa	F-502	Concentración	3 - 5% wt
26	Polímero polvo	M-521	Volátiles densidad de bulto	<= 0.2% wt 0.3 - 0.4 g/cm <sup>3</sup>
<b>Recuperación de Solvente</b>				
27	solvente-1	G-601	Cromatografía	_____
28	solvente-1	G-611	Concentración de ceras	3 - 7% wt
29	solvente-1	T-622	No volátiles	2 - 5 g/l
30	solvente-1	E-633	Impurezas  Humedad	Butanol = 2 mg/l n-Octano = 0.5 mg/l 0.03% máx

Toma de muestra	Tipo de muestra	Punto de muestreo	Análisis requerido	Especificaciones de control
31	solvente-1	T-632	Humedad	0.03% máx
			Impurezas	Butanol = 2 mg/l n-Octano = 0.5 mg/l
32	solvente-1	G-602	Humedad	0.03% máx
			Impurezas	Butanol = 2 mg/l n-Octano = 0.5 mg/l

**Terminado y  
empacado**

33, 34	Vapores de hexano- aire	M-712	Contenido de hidrocarburos	_____
35	Polímero en polvo	F-710 F-711	Contenido de volátiles	≤ 0.2% wt
36	Poliétileno en pellets	F-702	MI	(1)
			Inspección	100 puntos máx
			Color	A, B, C, D, E
			Contenido de volátiles	≤ 0.2% wt (1)
			S.F.D.	(1)
			R., T, %E	0.016 - 0.021 g
			Peso del pellet	Ver Capítulo V
			Contenido de aditivos	0.3 - 0.4 g/cm <sup>3</sup> D.B.
37	Poliétileno producto	M-751	MI	(1)
			Inspección	100 puntos máx
			Color	A, B, C, D, E
38	Poliétileno envasado	F-751, F-752	MI	(1)
			Inspección	100 puntos máx.
			Color	A, B, C, D, E
			Densidad	(1)
	Etileno	Límite de batería	Metano + Etano	500 ppm máx.
			CO	2 ppm máx.
			CO2	5 ppm máx
			Acetileno	2 ppm máx.
			Metanol	5 ppm máx

Toma de muestra	Tipo de muestra	Punto de muestreo	Análisis requerido	Especificaciones de control
	Propileno	Límite de batería	Propileno	98% mol
			Etileno	100 ppm máx.
			Acetileno	10 ppm máx.
	E-10	F-121	Metano + Etano	0.1% mol
		F-121	CO + CO2	5 ppm máx.
			Acetileno	5 ppm máx.
	Solvente-1	TV-5005	Destilación	T.I.E. = 62.7°C Pto. seco = 66°C
			Índice de iodo	0.15 máx.

**NOTAS:**

- (1) Dependiendo del grado del polietileno se tiene sus especificaciones de control para los diferentes análisis.

	65050	60120	Unidades
MI	5.5 + 0.9	13.2+1.7	g/10 min.
Densidad	0.9665+0.003	0.9615+0.003	g/cm <sup>3</sup>
Hidrógeno	49 - 52	58 - 61	% mol
Propileno	0.3 - 0.7	2.2 - 2.8	% mol
S.F.D.	59 - 66	82 - 90	cm
R.T.	≥ 290	≥ 280	Kg/cm <sup>2</sup>
% E	≥ 50	≥ 50	%

### **3.3 PARÁMETROS A CONTROLAR E INTERPRETACIÓN DE ANÁLISIS Y RESULTADOS.**

#### **3.3.1 Materias Primas.**

El catalizador Ziegler es muy activo y sensitivo por esta razón se requiere una pureza muy alta de las principales materias primas. Tales como materias primas para síntesis del catalizador, etileno, hidrógeno, propileno y hexano.

Los venenos del catalizador son: el oxígeno y los óxidos, tales como el monóxido, dióxido de carbono, compuestos polares con hidrógeno activo, como el agua, alcoholes, ácidos, acetileno, aminas y mercaptanos.

Los compuestos de azufre son los venenos para el catalizador más serios que los óxidos. El agua y el oxígeno deben de conservarse a menos de 3 ppm. Los hidrocarburos insaturados en las materias primas, tienen efectos en la polimerización.

Un contenido alto de impurezas, en las materias primas más que el especificado, afecta significativamente el consumo de las materias primas del catalizador.

Una alta cantidad de n-olefinas tal como el metano, eteno y propano en el etileno, co-monomero causan alto consumo de hidrógeno.

De acuerdo con lo anterior, el laboratorio de control químico analiza las materias primas utilizadas en la producción del polietileno para determinar de acuerdo a los diferentes análisis de cada muestra ya mencionadas, si cumplen ó no, con las especificaciones requeridas dadas por el licenciador.

Si se cumple con estas especificaciones en las materias primas y se opera la planta bajo las condiciones dadas para cada tren, se asegura la obtención del polietileno producto de primera clase, sin un aumento en el costo de producción.

#### **3.3.2 Síntesis del Catalizador.**

En esta etapa debe llevarse a cabo un control estricto en las condiciones de operación para síntesis de los catalizadores. La estequiometría de las materias, en el tiempo de envejecimiento del catalizador y la

temperatura de las reacciones son factores críticos para la preparación del catalizador y tienen efectos significativos en las propiedades del polietileno.

Una de las propiedades más importantes para el proceso es el tamaño de partícula del polímero en polvo obtenido, este está influenciado por la síntesis del catalizador sólido. Al polímero en polvo seco se le analiza el tamaño de partícula (ver el método de la distribución de tamaño de partícula), con este análisis se determina el % de gránulos finos ó gruesos, el polvo fino es indeseable para el proceso. Afectando las condiciones de operación de los equipos como el secador rotatorio, para la eliminación del hexano que contiene.

Como se vio anteriormente en la secuencia de la síntesis del catalizador se obtienen catalizadores intermedios (MR-12, MR-10, MR-81) control químico analizará desde la etapa de inicio de la síntesis de estos con los diferentes métodos descritos en el capítulo IV, siguiendo la secuencia de la preparación de estos.

Los resultados obtenidos en los diferentes análisis, se consideran para la etapa siguiente en la preparación del catalizador (cantidad de materia prima por adicionar, diluciones, etc.) El control químico debe ser llevado correctamente para que los resultados reportados sean reales y confiables, estos nos indican como se está llevando a cabo la síntesis y sus propiedades del catalizador.

La calidad de cada grado (Polietileno) obtenido es fijado por el catalizador, proceso y habilidad en la operación.

### 3.3.3 Mezcla de gases.

La mezcla de gases la constituyen el etileno, hidrógeno, propileno e hidrocarburos pesados presentes. Estos en sí son analizadas por cromatografía de gases, certificando que el contenido de purezas es el permitido de acuerdo a las especificaciones dadas. Ver procedimientos cromatográficos de análisis C-2, C-4 y C7.

La velocidad de producción es controlada por la cantidad de componente sólido de catalizador en el reactor, mientras que la circulación de los componentes del catalizador líquido y la composición de la fase gas en el reactor son mantenidas constantes de acuerdo con los valores especificados de cada grado para obtener la calidad adecuada del polímero.

Las propiedades del polímero en el reactor son controladas por el tipo de catalizador, concentración de cada componente del catalizador y la composición del gas de fase del etileno, el Hidrogeno y el co-monomero (propileno).

La velocidad de polimerización dependerá de la linealidad de la concentración del etileno y la concentración del componente sólido del catalizador en ciertos rangos.

La mezcla de gases se muestrea a la descarga del soplador C-301 para su análisis cromatográfico en la determinación de la composición del etileno, hidrógeno y propileno. Ver procedimiento de técnicas C-5 y C-7. Esta composición dependerá del grado del polietileno producido de acuerdo a las especificaciones mencionadas en el inciso 3.2. Si no se encuentran los valores dentro del rango dado, se harán los ajustes operacionales de alimentación de los gases y en la válvula de desfogue para mantener las concentraciones de gases adecuadas.

Si la concentración del E-10 se incrementa, el peso molecular disminuye, por lo tanto el índice de fusión se incrementa. Si aumenta la concentración del co-monomero la densidad del polímero disminuye.

#### **3.3.4 Sosa Adicionada.**

La productividad del proceso de la segunda generación es bastante alta y el contenido de cenizas en el polímero es menos que la del producto del proceso convencional. No es necesario remover el residuo del catalizador, sin embargo el catalizador vivo, es indeseable para las propiedades del polímero, para esto se adiciona una pequeña cantidad de sosa cáustica al 5% acuosa a la lechada del polímero para hacer el catalizador inactivo.

Periódicamente se prepara la sosa y se requiere del análisis para conocer su concentración.

#### **3.3.5 Polímero en polvo.**

Para el control del MI y la densidad se muestrea la lechada del reactor para su análisis. El polvo es secado y dependiendo de los resultados obtenidos se hacen los ajustes para la concentración del E-10 y co-monomero en el reactor D-301 en la fase gaseosa, de acuerdo a cada tipo de grado. Ver procedimiento de técnicas F-9 y F-10.

Es necesario mantener una concentración de la lechada adecuada en el reactor por el tipo de reactor. Esto es un recipiente de tipo vertical con agitador y reflectores y el material de revestimiento es de acero

inoxidable, la concentración debe ser mantenida a 30-35% en peso. El nivel de lechada del agitador es detectado por absorción de rayos gamma y es controlado por el LIC-FIC en cascada. El procedimiento de análisis F-3 se da la técnica para el análisis de la concentración de la lechada.

Para checar las condiciones en la síntesis del catalizador y las condiciones de operación se analiza la densidad de bulto y la distribución de tamaño de la partícula en el polímero en polvo en el tanque agotador D-321. Las técnicas utilizadas se pueden ver en F-6 y F-12.

Se requiere también checar las condiciones de operación del secador rotatorio M-521 para esto se determina al polímero en polvo, el contenido de volátiles que representa la cantidad de hexano contenido en el polvo que no se elimina por la vaporización del hexano en el secador. En este punto puede incluir el tiempo de residencia del polvo húmedo, la iniciación del secador para facilitar el transporte del polvo a través de él y la temperatura del agua caliente. El contenido máximo permitido se da en la sección 3.2 y la técnica para este análisis se da en F-4.

### 3.3.6 Hexano.

El hexano incluyendo el de repuesto, es purificado por remoción de ligeros, residuos pesados, agua en las torres de destilación y las trazas de impurezas son eliminadas por medio de la malla molecular.

Para checar las condiciones de operación de los diferentes equipos en la sección de recuperación del hexano y la calidad de este se efectúan los diferentes análisis enlistados en el inciso 3.2 así como los rangos de especificaciones para su control.

En la determinación de las impurezas del hexano contenidas se analizan por cromatografía de gases estas técnicas de análisis son C-1 y C-3 del capítulo 4.

Los componentes pesados de hidrocarburos, los cuales pueden ser producidos durante la polimerización del etileno, son extraídos del condensador de residuos pesados y cuantificados por el contenido de ceras en el F-611 lo técnico del análisis se puede ver en el capítulo 5, técnica F-11. En este punto se cuantifica la producción de ceras para cada tren.

Las trazas de impurezas en el hexano; las cuales tienen un efecto en la actividad del catalizador, son removidas en la columna de absorción, para checar la operación de los equipos se analizan muestras de la E-633 y T-632, donde por cromatografía se determina la eliminación de estas impurezas como butanol, n-octano y contenido de humedad.



El contenido de humedad, como ya se vio debe ser menor al 0.3% wt porque afecta la actividad de los catalizadores y también para determinar la efectividad de la malla molecular (que no este saturada ó necesita cambio). La técnica para el contenido de humedad ver en A-6.

Se analiza el contenido de no - volátiles en el hexano para checar las condiciones de operación del separador del hexano T-621 donde se determina si hay una buena separación del solvente y las parafinas. La técnica de análisis se puede ver en el capítulo V, F-13.

El hexano se recupera y es almacenado en el F-602, tanque de almacenamiento puro del hexano. El hexano es usado en todas las secciones, este hexano se muestrea periódicamente para análisis de pureza, humedad e índice de iodo.

El análisis del índice de iodo representa la cantidad de hidrocarburos insaturados que contiene el hexano este es muy importante en la etapa de polimerización, debiendo obtener como máximo 0.15, se analiza para la determinación del contenido, si presenta un valor arriba de lo especificado el hexano no puede ser utilizado y se reprocesa para bajar esta impureza, este análisis se efectúa también a los tanques TV-5005 y TV-5007 donde se almacena hexano fresco.

### **3.3.7 Polímero en pellets.**

Después del secador rotatorio el polietileno en polvo pasa a las tolvas de almacenamiento F-710 y F-711, en este punto se analiza el contenido de hexano en los sistemas neumáticos 1 y 2. Este control se lleva acabo para eliminar la acumulación de vapores de hexano en las tolvas y se produzca una mezcla explosiva, esto se apoya en el análisis de contenido de volátiles en el polímero en polvo. Al haber un contenido alto de vapores de hexano las líneas son venteadas, adicionándoles nitrógeno fresco.

El análisis del contenido de vapores de hexano se hace por cromatografía de gases, ver técnica C-7 y el contenido de gases como ya se menciona se puede ver el procedimiento F-7.

El polietileno producido se muestrea cada hora para su caracterización, la muestra se recolecta en dos tolvas de retención para su análisis operando a flujo continuo, se recogen cada hora aproximadamente 6 Kg, lo cual es la muestra representativa de las 6 Ton que son extralidas cada hora.

Los análisis correspondientes son MI, inspección y densidad. Donde el índice de fusión (MI) y la densidad son los métodos más conocidos en la caracterización de polímeros, estos son buenos índices del peso molecular y la cristalinidad.

La calidad del producto es controlada cada 50 toneladas para minimizar la variación de la calidad de un lote a otro, cinco tolvas de 50 toneladas están instaladas para cada tren y cada lote es lo suficiente mezclado para obtener un producto uniforme.

Con los resultados obtenidos del muestreo de cada hora se van formando lotes con valores de MI e inspección semejantes. Teniendo las 50 Ton, se toma como lote formando este se pasa al mezclador donde se muestrean 25 Kg para análisis de MI e inspección, esos valores son típicos del lote ya formado.

Terminado el mezclado el producto se pasa por las tolvas de ensacado ó venta a granel, donde se muestra para el caso del ensacado en primero y último saco de cada lote envasado; a cada uno de estos se le analiza MI, color, densidad, contaminaciones y S.F.D. con esos datos propios de cada lote se da la clasificación del producto. Posteriormente se verá la clasificación.

La resistencia al impacto y la estabilidad dimensional de los productos moldeados son propiedades prácticas muy importantes y están influenciadas, por el peso molecular, el grado de cristalinidad, distribución del peso molecular y su balance. Esas propiedades están determinadas por las pruebas de resistencia a la tensión y elongación e impacto izod. Con estos análisis se determinan las propiedades del polietileno que son indicación de la polimerización efectuada en todas sus variantes como ya se vio. Los procedimientos para estos análisis se dan en el capítulo V, técnicas F-14 y F-15.

La distancia de flujo en espiral (S.F.D) es el único método no sólo para obtener la información de la distribución del peso molecular, sino también para estimar la procesabilidad de los grados del producto. El S.F.D. es la distancia de flujo del polietileno extruido de un periodo específico de tiempo bajo cierta relación cortante alta. Seguir procedimiento técnica F-16.

Es muy importante para la determinación de las propiedades mecánicas que la placa moldeada para la obtención de los especímenes de prueba se elabore bajo las condiciones que se mencionan en el procedimiento F-17 de las técnicas. *Asegurando* que los resultados obtenidos sean reales y confiables.

Los parámetros que determinan la clasificación del producto terminado, como un producto de primera clase se dan a continuación:

PROPIEDAD	GRADO		PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS
	60120	6050	
MI	10-15	3.7 - 6.15	F- 9
Densidad	0.962 ± 0.004	0.965 ± 0.004	F-10
Contaminación	máx. 100 puntos	máx. 100 puntos	F- 1
S.F.D.	82 a 90	50 - 66	F-16
Color	A, B	A, B	F- 8

Estos valores son dados por la Norma Mexicana si una de ellas no se cumple el producto (lote) pasa a ser producto de segunda clase. Para esta clasificación se toman los resultados obtenidos de las muestras del mezclador, primero y último saco de cada lote.

### 3.4 PROCEDIMIENTO DE TÉCNICAS DE MUESTREO.

#### 3.4.1 Procedimiento de muestreo de catalizador líquido. (Compuestos orgánico - metálicos de titanio)

Propósito del muestreo.

Los catalizadores líquidos son muestreados para sujetarse a varias pruebas.

Puntos de muestreo.

Los catalizadores debieran diluirse con metaloide - I. Las muestras son MC-1(diluido), MC-3, MC-4, MH-10 MH81 y MB-12.

Procedimiento de muestreo.

- Condiciones del punto de muestreo. Las condiciones del punto de muestreo son generalmente las mismas para todos los tanques individuales aunque varían en detalles.

#### Aparatos que se usan.

- Dos botellas de vidrio herméticamente selladas (200 ml ó 500 ml) cada una provista de un empaque de nitrilo, una corcholata con tres orificios y desplazadas con anterioridad con nitrógeno seco.

#### Procedimiento.

- Comprobar que las válvulas A y C estén cerradas, entonces abrir la válvulas B y D para sopletar la línea con nitrógeno.
- Cerrar la válvula D y abrir la válvula A (2 ó 3 segundos después cerrar la válvula A e inmediatamente abrir esta.). Repetir esta acción 4 ó 5 veces (también para el efecto de burbujeo del nitrógeno en el interior).
- Cerrar la válvula B tratando de mantener la válvula A abierta.
- Tener para el muestreo la aguja debajo de la válvula D e insertar dentro de la botella de purga, la cuál lleva una aguja de venteo. Purgar unos 200 ml.
- Insertar la botella de muestreo, operando gradualmente la válvula D. Después de vaciar el líquido en la botella llenar hasta la mitad (250 ml) Cerrar la válvula D y reemplazar.
- Quitar la botella de muestra de la aguja
- Abrir la válvula B para retornar el catalizador de la línea al tanque.
- Cerrar las válvulas A y B y lavar la línea insertando la botella de purga ( la usada en el paso 5)
- Abrir la válvula C y D y lavar la línea del catalizador con hexano en la botella de purga. (150 a 200 ml.)
- Cerrar las válvulas C y D y quitar la botella de purga.
- Abrir las válvulas B y D, purgar el solvente N2 (2 ó 3 minutos) y cerrar las válvulas B y D.
- Finalmente chequear y confirmar que todas las válvulas A, B, C y D estén cerradas.

#### Precauciones.

- Marcar las botellas de vidrio para facilitar la distinción entre las botellas de purga y muestra.
- Los compuestos organo - metálicos regulares en estado líquido, tienen facilidad para encenderse (captar el fuego) por lo mismo el muestreo se realizara con mucho cuidado.
- Nunca dejar de llevar el equipo de seguridad durante el muestreo (casco, goggles y guantes de cuero).
- Repasar para si mismo cada paso de la operación de las válvulas para prevenir un posible mal manejo. Deberá estar presente un operador de la planta en el muestreo.
- Comprobar que la aguja y el orificio de venteo estén destapados.
- Ver si las dos agujas están insertadas y que las juntas sesgadas confronten una con la otra como se ilustra, el líquido puede ser extraído como rocío para destapar el orificio de la aguja sirviendo como venteo del gas.

**Análisis a efectuar.**

- Concentración del líquido.
- Composición del catalizador líquido.
- Contenido de titanio.
- Contenido de cloro, magnesio.
- Relación molar cloro y titanio.

**3.4.2 Procedimiento del muestreo para polvo seco.  
(Polímero).**

**Propósito del análisis.**

El polvo seco es muestreado para evaluar las propiedades físicas y características del polvo.

**Puntos de muestreo.**

M-521 A y B

F-711 A y B

F-721 A y B

**Procedimiento.**

- a) Colocar una bolsa de polietileno debajo del punto de muestreo y purgar un rato el polvo
- b) En seguida colocar la otra bolsa y recibir la cantidad requerida de polvo para el análisis

**Precauciones.**

- a) Poner atención en el muestreo, el polvo seco puede derramarse o esparcirse.
- b) Hacer el muestreo lo más rápido posible

#### **Análisis a efectuar.**

- Volátiles
- Distribución del tamaño de partícula
- Densidad de bulto
- Contenido de cenizas
- Análisis de metales
- MI, HMI y densidad

#### **3.4.3 Procedimiento de muestreo para la lechada.**

##### **Propósito del muestreo.**

La lechada es muestreada para determinación del MI y otras propiedades físicas del polímero. En D-321.

##### **Aparatos.**

- Bala de muestreo hecha de acero inoxidable (2B con capacidad de 900 ml )
- Embudo de acero inoxidable con paño de filtro
- Bomba de vacío

##### **Procedimiento**

- a) Colocar la bala en la toma, esta deberá estar limpia y se purgara antes con nitrógeno
- b) Abrir las válvulas A y B, asegurar que la válvula C este cerrada y muestrear la lechada.
- c) Cerrar las válvulas A y B después de cargada la bala desconectar la bala.
- d) Enfriar el cilindro, colocando en agua fría
- e) Filtrar la lechada en el embudo para quitarle todo el hexano
- f) Colocar la cantidad necesaria de polímero en la caja de aluminio y poner en la estufa de vapor a secar durante 1 hora, esta deberá estar a 80C.

**Observación.**

La lechada puede muestrearse en otro punto siempre y cuando se haga en las condiciones arriba mencionadas.

**Nota.**

No tomar la muestra de la lechada en bolsas de polietileno ó una cubeta directamente, pues la lechada genera una pequeña cantidad de electricidad estática por fricción.

**Análisis a efectuar.**

- MI
- HMI
- Densidad
- Análisis de metales
- Propiedades del polvo

**3.4.4 Muestreo de Pellet ( Muestreo continuo para determinación del MI).**

**Propósito del muestreo**

Las tolvas (dos) de retención se llenan con el pellet extruído muestreando para determinación del MI, etc.

**Punto de muestreo.**

F-702 A y B

**Condiciones del punto de muestreo.**

**Aparatos.**

- Bolsas de polietileno

## Procedimiento

- a) Ajustar el ángulo de la boquilla de muestreo insertada oblicuamente dentro del tubo largo el cual los pellets caen a la tolva de retención. Se deberá ajustar la cantidad necesaria para el análisis.
- b) Después del intervalo especificado, recoger la porción colocando la bolsa de polietileno en la posición B y jalando la varilla A.

## Precauciones

El ángulo de la boquilla de muestreo deberá ajustarse oportunamente para que el volumen de flujo de pellet dentro del contenedor no sea excesivamente incrementado y ocurra derramamiento.

## Análisis a efectuar

- MI y densidad
- Inspección
- Contenido de aditivos

### 3.4.5 Muestreo del catalizador sólido. (Diluido)

#### Propósito del análisis.

La lechada del catalizador sólido diluido es muestreada y analizada para determinar la concentración del catalizador sólido (Método de análisis T1).

#### Punto de muestreo.

Lechada del catalizador sólido sintetizado

#### Aparatos.

- Botella de vidrio de 200 ml (desplazado con nitrógeno y sellado con un empaque de nitrilo)
- Un recipiente para purga
- Una llave inglesa
- Goggles, casco y guantes de cuero

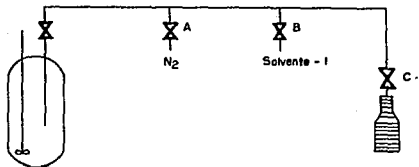


### Procedimiento.

- a) Checar las válvulas B y D , abrir las válvulas A y C, dejando pasar el flujo de nitrógeno para purgar y secar la línea . ( aproximadamente 2 minutos)
- b) Retornar la lechada salida remanente en el interior de la línea del tanque, cerrando la válvula C y abriendo la válvula D ( 2 ó 3 segundos)
- c) Cerrar la válvula A y abrir las válvulas C y D. Purgar todo el sistema. Purgar aproximadamente 500 ml de muestra.
- d) Colocar la botella de muestreo y recibir en ella aproximadamente 100 ml de catalizador sólido.
- e) Después del muestreo tapar la botella rápidamente, cerrar la válvula C, abrir la válvula A, dejando pasar el nitrógeno y retornar el resto del catalizador sólido de la línea al tanque.
- f) Cerrar la válvula D y abrir la válvula C para purgar el remanente del catalizador sólido en la línea en el recipiente receptor.
- g) Cerrar la válvula A y abrir la válvula B para limpiar la línea con hexano (aproximadamente 500 ml)
- h) Cerrar la válvula B y abrir la válvula A para desechar el remanente del hexano de la línea y purgarlo en el recipiente receptor.
- i) Checar que todas las válvulas estén cerradas.

### Precauciones

- a) Llevar a cabo todas las etapas del muestreo lo más rápido posible.
- b) Llevar en mente que si se dejan residuos de catalizador sólido en la línea esta se solidifica y tapona la línea.
- c) Nunca olvidar el equipo de seguridad ( goggles y guantes de cuero) durante el muestreo.



CONDICIONES DEL PUNTO DE MUESTREO

### 3.4.6 Muestreo de gases para cromatografía.

#### Propósito del muestreo.

Los gases en el proceso son muestreados y analizados para su composición o impurezas por cromatografía de gases.

#### Aparatos para el muestreo.

- Bala de muestreo de acero inoxidable

#### Puntos de muestreo.

- Líneas de gas del monómero, hidrógeno y propileno
- Hidrógeno purificado T-121 ( torre purificadora) y F-121 (tanque de almacenamiento)

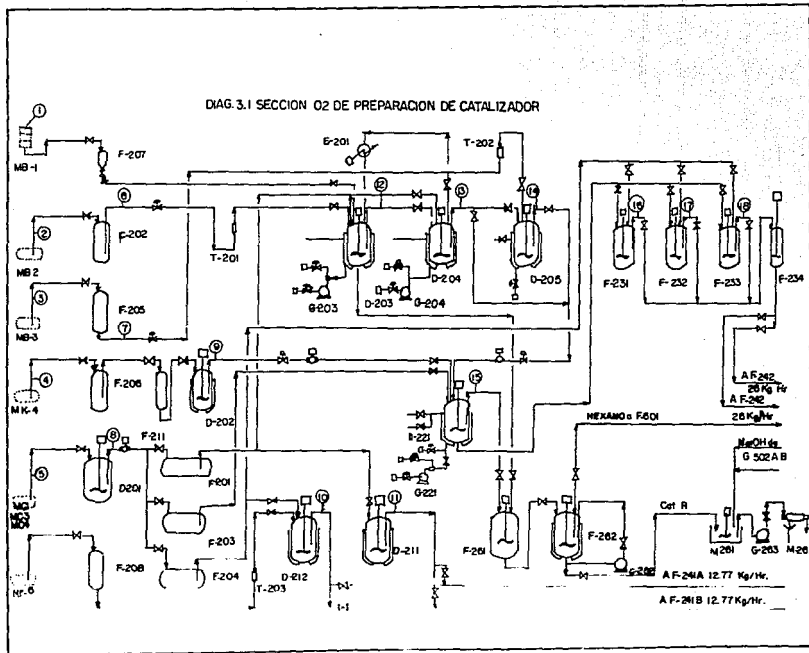
#### Procedimiento de muestreo.

- a) Conectar la bala en la toma de muestra, esta deberá estar acondicionada para conexión macho de 1/4".
- b) Abrir la válvula A de paso y las válvulas B y C de la bala dejando purgar por un minuto y cerrar válvula C dejando cargar la bala. Abrir de nuevo la válvula C para purgar. Repetir de dos a tres veces y por último cargar completamente la bala. Cerrar válvulas A y B.

#### Precauciones.

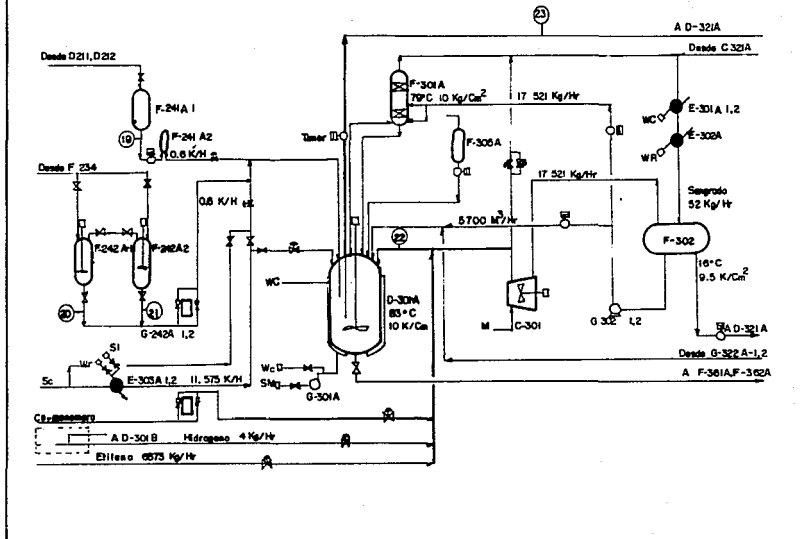
Poner la debida atención, no permitir entrada de liquido a la bala de gas.

DIAG. 3.1 SECCION O2 DE PREPARACION DE CATALIZADOR

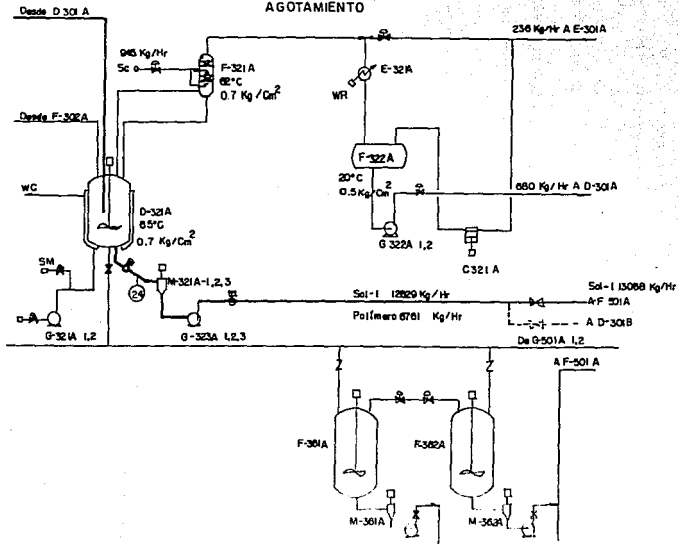


DIAG. 3.2 SECCION 03  
POLIMERIZACION

Etileno 104 K/H  
Sol 1 12441 K/H  
Polímero 6781 K/H

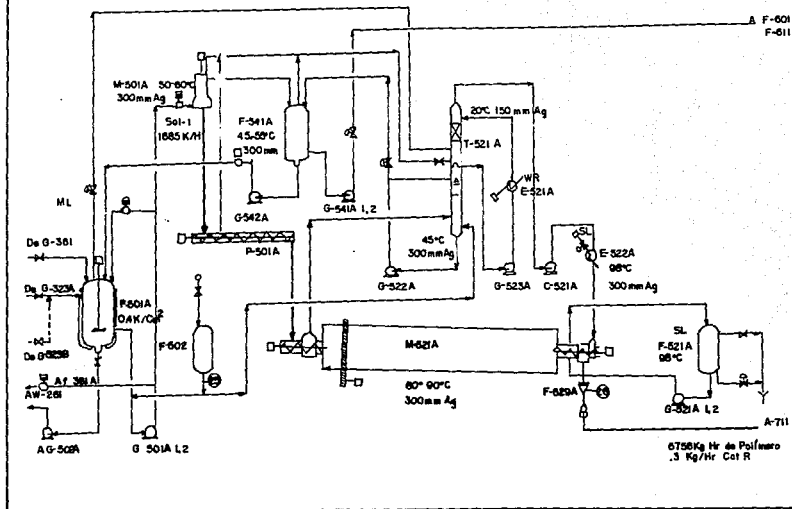


DIAG33 SECCION03  
AGOTAMIENTO



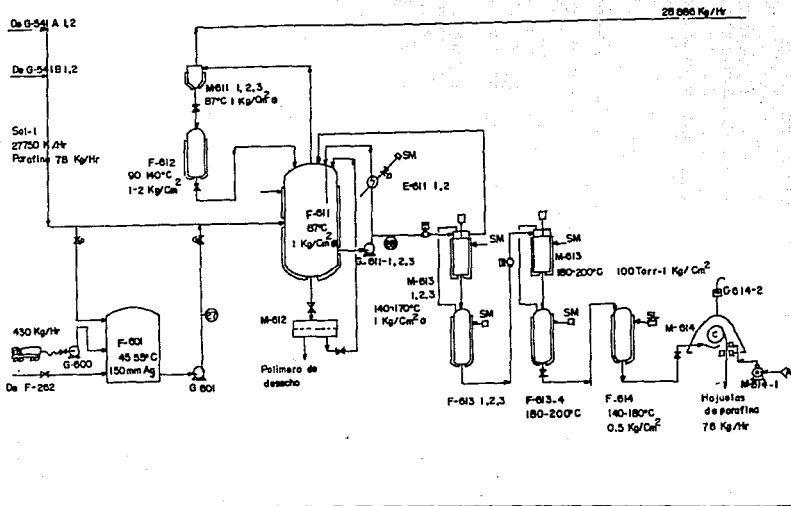
DIAG.34 SECCION 05  
SECADO DE POLIMERO

Sol 1 13875 Kg/Hr  
Parafinas 30 Kg/Hr



DIAG 35 SECCION 06

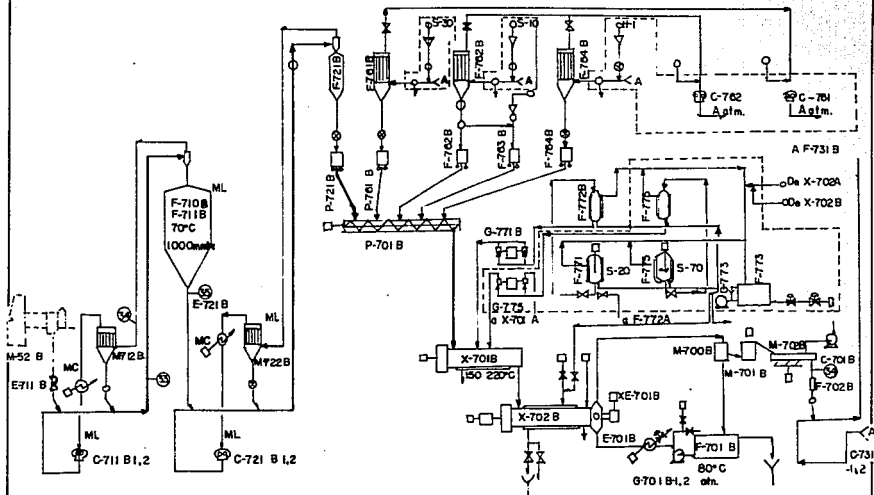
RECUPERACION DE SOLVENTE





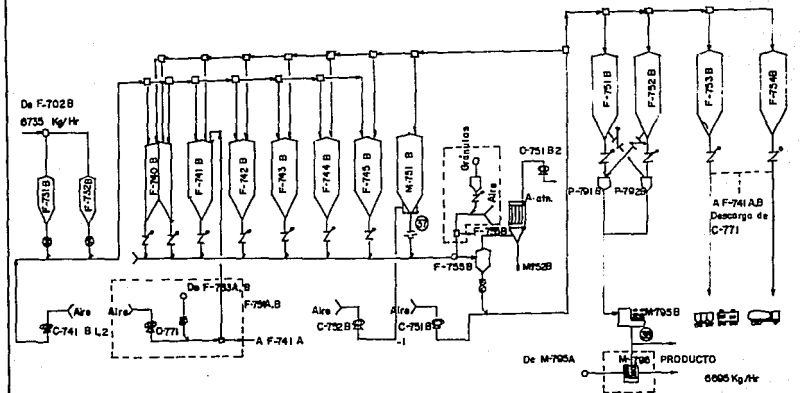


DIAG.37 SECCION 07  
 TERMINADO DE POLIMERO



ESTA TESIS NO DEBE  
 SALIR DE LA BIBLIOTECA

DIAG.3B SECCION 07 B  
 TERMINADO DE POLIMERO



## CAPITULO IV

### PROCEDIMIENTOS DE TÉCNICAS PARA EL CONTROL DEL PROCESO.

En este capítulo se describen los procedimientos, de las técnicas analíticas, físicas y cromatográficas que se llevan a cabo en el laboratorio para el control del proceso, desde la sección de preparación del catalizador a la del producto terminado y su clasificación.

Las técnicas se enlistan con una letra y su número consecutivo correspondiente. La letra A para las técnicas analíticas, la C para las cromatografías y la F para las físicas.

Los procedimientos de las técnicas son hechos en base a los métodos A.S.T.M. ( The American Society of Testing and Materials), pero con algunas modificaciones dadas por el licenciador ó métodos más actualizados por los equipos utilizados con mayor resolución y rapidez en dar resultados confiables.

A continuación se enlistan los métodos A.S.T.M. basados para las diferentes técnicas utilizadas. En las cuales se basa el licenciador.

#### 4.1 PROCEDIMIENTOS DE TÉCNICAS ANALÍTICAS.

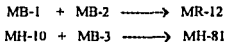
##### 4.1.1 Determinación de la concentración de MB-3 y MB-2 (A1).

Alcance.

La determinación de la concentración del MB-2 Y MB-3 en soluciones diluidas en solvente-2, se lleva a cabo por medición de la gravedad específica de las soluciones.

Fundamento.

El MB-2 y MB-3 son materias primas que se utilizan en las síntesis de catalizadores intermedios:



Estos se reciben concentrados y posteriormente se diluyen con hexano para mantener las especificaciones de reacción. Su pureza afecta directamente la calidad del catalizador ya que tienden a humedecerse y este contenido de agua afecta la reactividad de la reacción de Grignard.

Material, Aparatos y Reactivos.

- Hidrómetros de los siguientes rangos:

0.6400 - 0.7000 g/cm<sup>3</sup>

0.7000 - 0.7600 "

0.7600 - 0.8200 "

0.8200 - 0.8800 "

0.8800 - 0.9400 "

- Probeta graduada de 500 ml

- Termómetro estándar

- Baño de temperatura constante

Procedimiento.

a) Ajuste con anticipación el baño, a una temperatura de  $15 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

b) Lave la probeta varias veces con la muestra y coloque en ella un volumen hasta nivel de 250 ml.

- c) Coloque la probeta en el baño (a una temperatura constante) y agite perfectamente.
- d) Permita que el hidrómetro flote poco a poco. Después que el hidrómetro llegue a estar en reposo, obtenga la lectura del hidrómetro, leyendo el punto en el cual la superficie del líquido llega a hacer contacto con la escala para obtener el cuarto decimal.
- e) Calcule la gravedad específica a 15°C y encuentre la concentración en la curva de calibración respectiva.

Preparación de la curva de calibración para el MB-2 y MB-3.

- a) Utilice hexano, MB-2 y MB-3 grado reactivo garantizado.
- b) Tome diez diferentes concentraciones de las soluciones del MB-2 y MB-3 dentro del rango de concentración de 30% vol. a 70% vol. con el hexano
- c) Mida la gravedad específica de cada solución de acuerdo con el procedimiento mencionado en los pasos anteriores.
- d) Prepare la curva de calibración para representar los datos sobre la gráfica de concentración de MB-2 contra la gravedad específica.

#### 4.1.2 Determinación del contenido de aluminio en los catalizadores (A2).

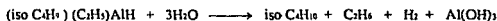
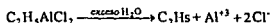
Alcance.

Este método describe la determinación de la concentración de aluminio en los catalizadores MC-1, MC-4, MH-81 y MH-10.

Fundamento.

La concentración de aluminio es determinada por una titulación de quelatos, de la solución descompuesta de la muestra del catalizador. Se adiciona  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  que es el reactivo quelante en exceso. La reacción se lleva a cabo con una molécula de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  y una de aluminio, formando un quelato metálico estable. Se titula el exceso de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  por medio de una solución de  $\text{ZnSO}_4$  utilizando ditizona como indicador y controlando el  $\text{pH} = 5$ .

En la descomposición de la muestra, cuando la hidrólisis es cuidadosamente controlada, se lleva a cabo una conversión cuantitativa de la muestra y el producto puede ser analizado por titulación o cromatografía:



Material, Aparatos y Reactivos.

- Matraz cónico de 250 ml
- Pipeta volumétrica de 10 ml
- Pipeta graduada de 20 ml
- Bureta de 25 ml
- Matraz volumétrico de 500 ml
- Parrilla eléctrica
- Acetato de sodio
- Isopropanol
- Acetato de amonio
- Acido acético glacial
- Ditizona
- Acetona

- Etilendiamino tetraacetato disódico
- Sulfato de Zinc

**Procedimiento.**

**1) Descomposición de la muestra.**

- a) Adicione 20 ml de hexano dentro de un matraz volumétrico de 500 ml. y adicione 10 ml. de muestra que contenga alquil aluminio, usando pipeta volumétrica. Este procedimiento debe hacerse rápido para evitar la descomposición de la muestra por el aire.
- b) Agregar unos dos ó tres mililitros de agua al matraz y agitar para la pre-descomposición.
- c) Adicione 20 ml de  $H_2SO_4$  1:1
- d) El etano desprendido es desalojado aflojando la llave de paso del matraz, agitar perfectamente hasta que la capa inferior esté transparente.
- e) Adicionar agua pura hasta la marca y succione la capa de hexano con un aspirador.
- f) Agite el matraz bien y haga la descomposición uniforme.

**2) Análisis de la muestra.**

- a) Tome 10 ml de la solución descompuesta en un matraz cónico de 300 ml. usando una pipeta volumétrica.
- b) Adicione 10 ml de solución buffer de acetato de sodio.
- c) Agregue 20 ml de  $Na_2EDTA$  0.02 M usando pipeta volumétrica.
- d) Caliente una parrilla y deje hervir durante dos minutos. Enfríe a temperatura ambiente.
- e) Adicione 10 ml de solución buffer de acetato de amonio.
- f) Ponga 75 ml de isopropanol usando una probeta graduada.
- g) Adicione 2 ó 3 gotas de ditizona. Titule con  $ZnSO_4$  0.02 M.

**Cálculos.**

$$C.Al. = (ZnSO_4) \cdot (A-C) \cdot \frac{500}{ml \text{ muestra}} \cdot \frac{1}{ml. \text{ muestra descomp.}}$$

donde:

- A: ml. gastados en el blanco
- C: ml. gastados en la muestra

#### 4.1.3 Determinación del contenido de Titanio (A3).

Alcance.

Este método cubre la determinación de la concentración de titanio en el catalizador MK-4, catalizador sólido MUC y MUA antes y después del recubrimiento.

Fundamento.

El titanio contenido en las muestras es determinado en la descomposición de éstas, por el método Volhard (colorimetría), las reacciones que se llevan a cabo son:



Material, Aparatos y Reactivos.

- Espectronic 21-D
- Pipeta volumétrica de 1, 20 y 50 ml
- Matraz volumétrico de 250 ml
- Matraz erlenmeyer con tapón de 50 ml
- Probeta graduado de 50 ml
- Agitador y barra magnética
- Solución acuosa de ácido sulfúrico 1:1
- Ácido fosfórico 1:1
- Peróxido de hidrógeno al 3%

Procedimiento.

##### 1) Descomposición de la muestra.

- a) En un matraz volumétrico de 250 ml. adicionar hexano.
- b) Agregar 10 ml con pipeta volumétrica de la muestra a descomponer.
- c) Adicionar 3 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado, agitar hasta disolver el sólido.
- d) Agregar 20 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y agitar uniformemente hasta que ambas capas estén incoloras.
- e) Succionar el hexano y aforar con agua



2) Análisis de la muestra.

- a) En un matraz volumétrico de 250 ml adicionar 10 ml de la muestra descompuesta.
- b) Agregue 5 ml de  $H_3PO_4$  1:1
- c) Desarrolle el color amarillo de la muestra con 5 ml, de  $H_2O_2$  al 3%
- d) Afore con agua destilada y deje reposar durante 15 min.
- e) Ajuste a cero la absorbancia con agua destilada a una longitud de onda de 420 nm.
- f) Mida la absorbancia de la solución muestra.
- g) Determine la concentración de Ti con la ecuación de la curva.

Cálculos.

$$Ti = c.c \cdot \text{Vol. matraz} \cdot \text{Vol. Matraz} \cdot \frac{100}{Z} + \frac{47.9}{1000}$$

A                      B

donde:

c.c = concentración de la curva

A = cantidad de muestra a descomponer

B = cantidad de muestra descompuesta

47.9 = peso molecular del Ti

Z = contenido de Ti en catalizador sólido

17.3% = para MUA, 19 % para MUC

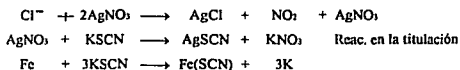
#### 4.1.4 Determinación del contenido de cloro en el catalizador (A4).

Alcance.

El contenido de cloro en el catalizador, es determinado por titulación del ion cloruro en la solución acuosa descompuesta.

Fundamento.

El cloruro es acomplejado, precipitado y por medio de una titulación es cuantificado. Las reacciones que se llevan a cabo en la titulación son:



Material, Aparatos y Reactivos.

- Solución de Nitrato de plata 0.1 N
- Solución de Sulfocianuro de potasio 0.1 N
- Acido Nítrico concentrado
- Nitrobenceno
- Alumbre férrico (indicador)
- Pipetas volumétricas de 5, 10, 20 y 50 ml.
- Bureta de 10 ml.
- Matraz cónico de 500 ml.

Procedimiento.

- a) Colocar 10 ml de la muestra por analizar en el matraz cónico.
- b) Agregar 10 ml. de ácido nítrico concentrado
- c) Adicionar Nitrato de plata 0.1 N
- d) Adicionar 5 ml. de alumbre férrico
- e) Agregar 5 ml. de Nitrobenceno
- f) Titular la solución con sulfocianuro de potasio, al punto final de la valoración, aparecerá un color café rojizo.

**Cálculos.**

$$\text{CLORO (mol/l)} = (B - M)(\text{AgNO}_3)(1000/10)(1/20)$$

**donde:**

**B = ml. gastados en el blanco**

**M = ml. gastados en la muestra**

#### 4.1.5 Determinación del contenido de magnesio (A5).

##### Alcance.

Un catalizador superactivo ha sido obtenido por reacción de compuestos de titanio tetravalente con alcóxidos de magnesio.

Los catalizadores están formados por la reacción del grupo hidróxido de un compuesto de magnesio con un haluro de un metal de transición. El sitio activo de estos catalizadores se cree que es el enlace del metal de transición a el oxígeno de la superficie del soporte Mg-O-M-X.

##### Fundamento.

La concentración de magnesio en la síntesis de los catalizadores intermedios, es determinada por titulación de quelatos en la solución acuosa descompuesta de la muestra.

##### Material, Aparatos y Reactivos.

- Solución de trietanolamina al 20%
- Solución buffer de pH = 10
- Negro de eriocromo T
- Solución de Etilendiamino tetraacetato disódico 0.02 M
- Matraz erlenmeyer de 300 ml. cónico.
- Pipetas volumétricas
- microbureta de 10 ml.
- Matraz volumétrico de 500 ml.

##### Procedimiento.

- a) Coloque 10 ml. de la solución descompuesta en el matriz erlenmeyer de 300 ml.
- b) Adicionar 8 ml. de trietanolamina al 20%, agite por dos minutos. Diluya con agua hasta un volumen de 100 ml.
- c) Ajustar en pH = 7 con ácido o sosa acuosa.
- d) Añadir 5 ml. de solución buffer o hasta que tenga un pH = 10, adicionar 3 ó 4 gotas del indicador.
- e) Caliente la solución hasta 40C y titúela con solución estándar de Na<sub>2</sub>EDTA 0.02 M, lentamente hasta que el color cambie de rojo - azul.

**Cálculos.**

$$C.M = ( A - B ) ( Na_2EDTA ) ( 250/20 ) ( 1/5)$$

donde:

C.M. = concentración de magnesio

A = ml. gastados en el blanco

B = ml. gastados en la muestra.

#### 4.1.6 Determinación del contenido de humedad en el hexano (A6).

Alcance.

Es de vital importancia que el hexano tenga un mínimo de impurezas, entre ellas la humedad, esta afecta a la reacción de polimerización, siendo un veneno para el catalizador Ziegler-Natta.

Fundamento.

El contenido de humedad del hexano es determinado por titulación yodométrica, con solución Karl-Fisher, donde el punto final de la titulación se detecta eléctricamente. En base a esta titulación se desarrolla la reacción siguiente:



Material, Aparatos y Reactivos.

- Titulador automático
- Balanza
- Solución Karl-Fisher 3:1
- Metanol
- Piridina grado reactivo

Procedimiento.

- a) Colocar 20 ml. de metanol en el recipiente de titulación y neutralizar, adicionando la solución Karl-Fisher.
- b) Después de neutralizar, adicionar 40 ml. de muestra pesar los 40 ml. ( T gr ) y titular la solución con el Karl-Fisher 3:1.
- c) Al finalizar la titulación leer los ml. gastados, siendo ( A ml. ) . Calcular el contenido de humedad.

### Cálculos.

$$C.A. = A * F * 1000$$

donde:

C.A. = contenido de humedad

F = factor en mg / ml.

A = ml. gastados en la titulación

T = peso de la muestra

#### 4.1.7 Determinación del pH en el hexano (A7).

##### Sumario.

El hexano recuperado es almacenado en el tanque F-522 A y B, donde se adiciona sosa cáustica al 5% de concentración, neutralizando los residuos del catalizador. La adición de sosa se controla hasta que el hexano tenga un pH de 10 a 12 para evitar la corrosión en la tuberías y equipos que manejan hexano.

##### Muestras.

El hexano se toma de las bombas G-522 A y B del tanque F-602. Estas bombas envían el hexano a la sección 06.

##### Descripción del Método.

- a) Tomar aproximadamente 30 ml. de muestra de la bomba G-602.
- b) Purgar lo suficiente antes de tomar la muestra evitando que el hexano se derrame.
- c) Introducir dos tiras de papel indicador de pH en la escala de 0 a 14.
- d) Espere 5 minutos ó hasta que el papel indicador se coloree. Comparar el papel indicador de la muestra con el comparador estándar, determinando por lectura directa el pH de la muestra de hexano.



#### 4.1.8 Determinación del índice de iodo (AI).

Alcance.

El contenido de hidrocarburos insaturados contenidos en el hexano son determinados por medio de la absorción del Iodo. Uno de los venenos de la reacción de polimerización son los hidrocarburos insaturados los cuales en gran cantidad inhiben la reacción y producen ceras poliméricas.

Fundamento.

Se le agrega a la muestra tetracloruro de carbono y una mezcla de Bromo-Iodo, se deja reposar y se titula el I<sub>2</sub> liberado con solución de tiosulfato de sodio 0.1N, utilizando almidón como indicador.

Material, Aparatos y Reactivos.

- Bureta de 50 ml.
- Pipeta volumétrica de 10 ml.
- Probeta graduada
- Matraz Iodométrico de 300 ml.
- Solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.1 N
- Solución KI al 15%
- Indicador de almidón
- Tetracloruro de carbono grado reactivo.

Procedimiento.

- a) Pesar en un matraz Iodométrico 25 ml. de muestra.
- b) Añadir 10 ml de  $\text{CCl}_4$
- c) Agregar 10 ml de la solución  $\text{Br-I}_2$
- d) Tapar el matraz y colocar un sello de agua de aproximadamente 10 ml. de KI al 15 % y 30 ml. de agua
- f) Titular la solución con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.1 N, hasta observar un color amarillo paja.
- g) Adicionar unas gotas del indicador de almidón y seguir titulando con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  hasta observar el vire del color negro azulado a incoloro.
- h) Corra un blanco de prueba siguiendo los pasos del 1 al 7.

Cálculos.

$$IY = \frac{(B - S) \cdot F \cdot 1.269}{\text{cantidad de muestra}}$$

donde:

IY = Índice de Iodo, cantidad de Iodo absorbido (gr.) en 100 gr. de muestra.

B = Cantidad de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (ml) gastados en la titulación del blanco de prueba.

S = ml. gastados de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  en la muestra.

F = concentración exacta del  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

1.269 = peso molecular del Iodo / cantidad de muestra.

## 4.2 PROCEDIMIENTOS DE TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS.

### 4.2.1 Determinación de butanol en el hexano (C1).

#### Alcance.

La determinación de n-butanol contenido en el hexano es realizada sometiendo el hexano al análisis de cromatografía de gases. Los resultados son obtenidos por el método de calibración absoluta.

#### Fundamento.

La concentración del componente es calculado por factor de calibración basado en la inyección de un estándar.

La separación se lleva a cabo en una columna megabore de DB-WAX (polietilenglicol) de 30 m por 0.53 mm. de diámetro y 1 micra de espesor de película, utilizando un detector de ionización de flama.

#### Material, Aparatos y Reactivos.

Cromatógrafo de gases HP Mod. 5890 serie II

Integrador HP Mod. 3396.

Jeringa de 1 microlitro.

#### Gases empleados.

Nitrógeno grado cromatográfico (99.99 % pureza)

Hidrogeno grado cromatográfico (99.99 % pureza)

Aire seco (99.99 % pureza)

Estándar externo.

Preparación del Estándar.

- Pesar un matraz volumétrico de 100 ml. previamente limpio y seco.
- Adicionar 100 m. de hexano al matraz y pesar.
- Adicionar 1.2228 Mg. de butanol ( 1.2351 microlitros) al matraz.
- Agitar vigorosamente la solución. El estándar así preparado será de 12.228 ppm de butanol.

Cálculos.

Densidad del butanol = 0.8096 gr / ml = 0.8096 Mg /microlitros.

Pureza = 99.00 %

$$D = \frac{m}{V}$$

despejando V:

$$\frac{1 \text{ mg}}{0.8096 \text{ mg / microlitros}} = 1.2351 \text{ microlitros}$$

$$(1.2351) (0.99) = 1.2476 \text{ microlitros}$$

1 lt = 1 Kg

1 ml = 1 gr

1 microlitro = 1 mg.

$$\text{ppm} = \frac{1.2476}{0.100 \text{ lts}} = 12.476 \text{ ppm}$$

#### Condiciones de operación.

Temperatura inicial	50°C
Tiempo inicial	2 min.
Velocidad de calentamiento	25°C / Min.
Temperatura final	80°C
Tiempo final	5 min.
Temperatura inyector B	100°C

#### Procedimiento.

- Checkar las condiciones de operación del cromatógrafo y parámetros del integrador.
- Purgar ó enjuagar varias veces la jeringa con la muestra.
- Inyectar 0.2 microlitros de muestra y oprimir "start"
- Al término de la corrida el integrador dará el resultado en ppm.

#### Calibración.

Para cuantificar el componente es necesario compararlos en la muestra estándar. Cuando el pico de la muestra coincide con el tiempo de retención de estándar se asume que representa el mismo componente.

#### Cálculo del factor.

$$F = \frac{C}{A}$$

donde;

C = concentración del componente de interés

A = Área del componente de interés.

#### Cálculo de la muestra.

$$\text{ppm Butanol} = \text{Factor butanol} \cdot \text{área butanol}$$

#### 4.2.2 Determinación de metano - etano en productos de hidrocarburos ligeros (C2).

##### Alcance.

Este método cubre la determinación del metano y el etano en partes por millón volumen. La impureza de los productos se obtiene restando las impurezas determinadas del 100 %.

##### Fundamento.

La determinación del metano y el etano se lleva acabo en un cromatógrafo con detector de ionización de flama, usando una columna de sílica-gel 80/100 malla de 1 M x 1/8 de pulgada de diámetro de acero inoxidable. La muestra es introducida por medio de una válvula muestreadora de gases.

##### Material, Aparatos y Reactivos.

Cromatógrafo de gases VARIAN Mod. 3400

Integrador HEWLETT PACKARD Mod. 3396.

Válvula de 6 puertos con loop de 0.5 ml. marca VALCO.

##### Gases empleados.

Nitrógeno grado cromatográfico (99.999 % pureza)

Hidrógeno grado cromatográfico ( 99.999 % pureza)

Aire seco ( 99.99 % pureza)

##### Estándar externo.

Para la cuantificación del metano y etano se emplean los siguientes estándares:

METANO	50 ppm	balance nitrógeno
ETANO	490 ppm	balance nitrógeno

#### Condiciones de operación.

Temperatura inicial	50°C
Tiempo Inicial	6 min.
Velocidad de calentamiento	20°C / min.
Temperatura final	180°C
Temperatura inyector	150°C
Temperatura detector	150°C

#### Procedimiento de análisis.

- Verificar las condiciones de operación del cromatógrafo y parámetros del integrador.
- Conectar el cilindro de muestreo al sistema de inyección.
- Verificar que la válvula de inyección este en posición de purga.
- Purgar varias veces el sistema manteniendo las válvulas abiertas, tanto del cilindro de muestreo como la del rodamiento y regular a 150 de lectura en este.
- Gira la válvula a la posición de inyección.
- Oprima la tecla "start" del cromatógrafo del integrador para iniciar el análisis.
- El integrador está calibrado por el método de calibración externa el cual dará las PPM de metano y etano.

#### Calibración.

Para cuantificar los componentes es necesario compararlos con la muestra estándar. Cuando el pico de la muestra coincide con el tiempo de retención del estándar, se asume que representa el mismo componente.

#### Cálculo del factor.

$$F = \frac{C}{A}$$

donde:

- F = factor del componente de interés.  
C = concentración del componente de interés  
A = área del componente de interés.

### Cálculo de la muestra.

Concentración del metano = factor • área del metano

Concentración del etano = factor • área del etano



#### 4.2.3 Determinación de la composición del hexano (C3).

Alcance.

Este método cubre el análisis de las impurezas del hexano. Los componentes presentes de concentraciones bajas de 0.01 % pueden ser detectados

Fundamento.

La separación de componentes isómeros y componentes de alto punto de ebullición del hexano en la muestra, se lleva a cabo por cromatografía gas - líquido empleando una columna no polar DB-1 de 60 m por 0.25 mm. de diámetro y 0.25 micras de espesor, en cromatógrafo con detector de ionización de flama. La muestra se introduce por medio de una jeringa y es llevada por el gas de arrastre hacia la columna en donde los componentes serán separados físicamente y cuantificados por el método de áreas.

Material, Aparatos y Reactivos.

Cromatógrafo de Gases Perkin-Elmer Mod. 8600

Impresor Epson LX-800

Jeringa de microlitros.

Gases empleados.

Helio grado cromatográfico (99.99 % pureza)

Hidrogeno grado cromatográfico (99.99 % pureza)

Aire seco (99.99 % pureza)

Estándar externo.

Preparación del estándar.

Para una concentración aproximada de 100 ppm (0.01 % peso) octano, octeno y deceno.

- Pesar un matraz volumétrico de 100 ml. previamente limpio y seco.
- Agregar cierta cantidad de hexano y pesar.
- Agregar 10 microlitros de cada uno de los componentes de interés (octano, octeno y deceno) y pesar en cada adición.
- Por último aforar con hexano y pesar nuevamente.

Cálculo del estándar.

$$\% W_x = \frac{W_x - W_{(x-1)} \cdot 100}{W_6 - W_1}$$

donde:

$W_1$  = peso del matraz

$W_2$  =  $W_1$  + peso hexano

$W_3$  =  $W_2$  + peso del octano

$W_4$  =  $W_3$  + peso del octeno

$W_5$  =  $W_4$  + peso del deceno

$W_6$  =  $W_5$  + peso del hexano (aforo)

$W_x$  = Peso del componente de interés.

Condiciones de operación.

SECCIÓN 01	GC	CONTROL
Oven Temp (°C)	1	2
Iso Time (min)	3.5	120
Ramp Rate (°C/min.)	5.0	

Procedimiento de análisis.

- Verificar que las condiciones de operación del cromatógrafo sean las adecuadas.
- Purgar varias veces la jeringa con la muestra.
- Inyectar 0.3 microlitros de muestra.
- Oprimir la tecla "RUN" para dar inicio al programa de temperaturas.
- Al final del programa el integrador dará el % área de cada componente.

Calibración.

(Componentes del alto punto de ebullición)

La cuantificación de octano, octeno y deceno, se lleva a cabo mediante el empleo de una muestra estándar de una concentración de 100 ppm de cada uno de ellos.

La similitud en los tiempos de retención de cada componente con respecto al estándar nos permite llevar a cabo su identificación.

Cálculo del factor.

$$\text{CONCENTRACIÓN} = \text{ÁREA} \cdot \text{FACTOR}$$

$$\text{FACTOR} = \frac{\text{CONCENTRACIÓN}}{\text{ÁREA}}$$

Cálculo de la muestra.

$$\text{ppm octano} = \text{área octano} \cdot \text{factor octano}$$

$$\text{ppm octeno} = \text{área octeno} \cdot \text{factor octeno}$$

$$\text{ppm deceno} = \text{área deceno} \cdot \text{factor deceno}$$

$$\text{Pureza hexano} = 100 - (\text{Impurezas hexano} + \text{ppm de octano, octeno, deceno y butanol})$$

#### 4.2.4 Determinación de CO y CO<sub>2</sub> en corriente. Productos de hidrocarburos ligeros (C4).

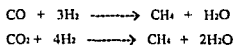
##### Alcance.

Este método abarca la determinación de ppm de CO y CO<sub>2</sub> en corrientes y productos de hidrocarburos ligeros.

##### Fundamento.

La determinación de CO y CO<sub>2</sub> se lleva a cabo en un cromatógrafo con detector de ionización de flama (FID), empleando adicionalmente un metanador el cual convierte el CO y CO<sub>2</sub> en metano, por medio del gas hidrogeno y como catalizador de la reacción óxido de níquel. La columna es de 4 m por 1/8 de pulgada diámetro de acero inoxidable con empaque porapak "QS" 80 /100 malla. Se calibra el integrador con factores de estándar externo.

Reacciones que se efectúan en el metanador.



##### Estándar externo.

Para la cuantificación del CO y CO<sub>2</sub> se emplea un estándar de 5 ppm balance etileno de cada uno de ellos.

##### Condiciones de operación.

Temperatura de la columna	40°C
Temperatura inicial	40°C
Tiempo inicial	3.8 min.
Calentamiento	20°C/ min.
Temperatura final	100°C

#### Procedimiento de análisis.

- a) Verificar que el cromatógrafo tenga las condiciones de operación.
- b) Acondicionar las teclas "START-PROGRAM-ENTER"
- c) Esperar el tiempo necesario para inyectar la muestra
- d) Automáticamente se accionará la válvula de inyección
- e) Después de que fluyan el CO y CO<sub>2</sub> la válvula de inyección regresará automáticamente la posición "OFF" para ventear el etileno y no envenenar el catalizador.
- f) Esperar que termine el programa de temperatura y automáticamente dará el integrador los resultados en ppm de CO y CO<sub>2</sub>.

#### Calibración.

Para cuantificar los componentes es necesario compararlos en la muestra estándar. Cuando el pico de la muestra coincide con el tiempo de retención del estándar, se asume que representa el mismo componente.

#### Cálculo del factor.

$$F = \frac{C}{A}$$

donde:

- F = Factor del componente de interés
- C = Concentración del componente de interés
- A = Área del componente de interés.

#### Cálculo de la muestra.

$$\begin{aligned} \text{ppm CO} &= F_{\text{CO}} \cdot \text{AREA}_{\text{CO}} \\ \text{ppm CO}_2 &= F_{\text{CO}_2} \cdot \text{AREA}_{\text{CO}_2} \end{aligned}$$

#### 4.2.5 Determinación de hidrógeno en mezcla de hidrocarburos (CS).

##### Alcance.

Este método abarca la determinación de hidrógeno en porcentaje, separado a partir de una mezcla de hidrocarburos.

##### Fundamento.

El hidrógeno es separado de la muestra por un sistema cromatográfico gas - sólido, usando malla molecular 13x de 1 m. por 1/8 de pulgada como fase estacionaria. La concentración del hidrógeno será determinada a partir de la respuesta en áreas de estándares de calibración, utilizando un método de calibración absoluta.

##### Material, Aparatos y Reactivos.

Cromatógrafo de gases Hewlett Packard Mod. 5890 con detector de conductividad térmica.

Integrador Hewlett Packard Mod. 3396

Válvula de gases 6 puertos con LOOP de 1 ml. marca VALCO.

##### Gases empleados.

Nitrógeno grado cromatográfico (99.999 %) pureza.

##### Gases Estándar.

33.00% de hidrógeno balance nitrógeno

51.00% de hidrógeno balance nitrógeno

91.00% de hidrógeno balance nitrógeno

##### Condiciones de operación.

Temperatura de columna	50°C
Tiempo	Infinito
Temperatura del inyector	120°C
Temperatura del detector	170°C

Cálculo del factor.

$$F_{112} = \frac{C}{A}$$

donde :

C = concentración del estándar

A = área del estándar

NOTA: se obtienen tres factores para concentraciones al 33, 51 y 91% mol:

Cálculo de la muestra.

$$\% \text{ mol H}_2 = F \cdot \text{área}_{(\text{muestra})}$$

Observaciones.

NOTA 1: Método ASTM-D-2504/77 modificado.

El método emplea una columna cromatográfica empacada con malla molecular 5x y actualmente estamos usando una columna empacada de malla molecular 13x.

Procedimiento de Análisis.

- a) Verificar las condiciones de operación del cromatógrafo y parámetros del integrador.
- b) Conectar el cilindro de muestreo ó la cámara de neopreno, al sistema de inyección.
- c) Verificar que la válvula de inyección este en posición de purga.
- d) Purgar el sistema manteniendo las válvulas abiertas y regular a 150 con el rotámetro.
- e) Gire la válvula a la posición de inyección
- f) Oprima la tecla "START" en el cromatógrafo.
- g) El integrador esta calibrado por el método de calibración externa, con factores de respuesta de estándares de concentración conocida. Los resultados serán dados en unidades de % mol.

#### 4.2.6 Determinación del contenido de butanol en el catalizador sólido (C6).

##### Alcance.

Este método cubre la determinación del contenido de butanol en el catalizador sólido OBU, mediante cromatografía de gases.

##### Fundamento.

La muestra es introducida al sistema cromatográfico por medio de una jeringa y es llevada por el gas de arrastre hacia la columna de megaboro de DB-WAX polietilenglicol de 30 m de longitud y 0.53 mm de diámetro en donde los componentes serán separados físicamente y cuantificados por medio de un detector de ionización de flama empleándose un estándar externo para su calibración.

##### Material, Aparatos y Reactivos.

Cromatógrafo H.P. modelo 5890 serie II  
Integrador H.P. modelo 3396  
Jeringa de un microlitro

##### Gases empleados.

Nitrógeno grado cromatográfico (99.99 % pureza)  
Hidrógeno grado cromatográfico (99.99 % pureza)  
Aire seco (99.99 % pureza)

##### Preparación del estándar externo.

- Colocar en un matraz volumétrico de 1000 ml. 5 ml. de alcohol butílico
- Aforar con agua hasta la marca
- Agitar vigorosamente hasta homogeneizar
- Tomar 15 ml. de la solución y ponerla en un matraz volumétrico de 250 ml.
- Aforar con agua hasta la marca y agitar vigorosamente hasta homogeneizar
- La concentración del butanol en la solución estándar será de 3.28 mmol/ lt.



### Cálculos.

Densidad del butanol	=	0.8097 g/ml
P.M. Butanol	=	74.12 g/mol

$$D = \frac{m}{v}$$

$$\text{Despejando } m \text{ ó } DV = (0.8097 \text{ g/ml}) (5 \text{ ml/l}) = 4.0485 \text{ g/l}$$

$$m = 4.0485 \text{ g/l}$$

$$C_1 = \frac{m}{PM} = \frac{4.0485 \text{ g/l}}{74.12 \text{ g/mol}} = 0.05462 \text{ mol/l}$$

$$V_1 C_1 = V_2 C_2$$

Sustituyendo  $C_1$  en la fórmula:

$$C_2 = V_1 C_1 / V_2 = (15 \text{ ml}) (0.05462 \text{ mol/l}) / 250 \text{ ml.}$$

$$C_2 = 0.003277 \text{ mol/l}$$

$$C_2 = 3.28 \text{ mmol/l}$$

### Condiciones de operación.

Temperatura inicial	80°C
Temperatura inyector	100°C
Temperatura detector	150°C
Gas de arrastre	hidrogeno
Flujo de gas de arrastre	30 ml/min
Gas make-up	nitrogeno
Flujo make-up	17.4 ml/min
Presión nitrógeno	40 psi

Presión hidrógeno	14 psi
Presión aire	34 psi

#### Procedimiento.

- Checkar las condiciones de operación del cromatógrafo y parámetros del integrador.
- Purgar o enjuagar varias veces la jeringa con la muestra.
- Inyectar 0.2 microlitros de muestra y oprimir la tecla "START" del cromatógrafo.
- Al término de la corrida el integrador dará el resultado en mmol/l.

#### Calibración.

Para cuantificar el componente es necesario compararlos con la muestra estándar. Cuando el pico de la muestra coincide con el tiempo de retención del estándar se asume que el representa el mismo componente.

#### Cálculo del factor.

$$F = C / A$$

donde:

C = concentración del componente de interés

A = área del componente de interés

#### Cálculo de la muestra.

$$\text{mmol/l} = \text{factor}_{(\text{est})} \cdot \text{área}_{(\text{est})}$$

#### 4.2.7 Determinación de hidrocarburos en el gas de reacción de la planta de polietileno (C7).

Alcance.

Este método cubre la determinación completa de la composición química del gas natural y mezclas gaseosas similares, puede ser empleado además para el análisis de apoyo del gas de reacción conteniendo cantidades de hexano e hidrocarburos ligeros.

Fundamento.

La muestra se introduce al cromatógrafo por medio de una válvula muestreadora de gases, donde será llevada por el gas de arrastre hacia la columna empacada con porapak "Q" de 3 metros de longitud por 1/8 de pulgada de diámetro.

Los componentes son físicamente separados y cuantificado empleando un detector de conductividad térmica.

Material, Aparatos y Reactivos.

#### DESCRIPCIÓN

Cromatógrafo de gases Hewlett-Packard Mod. 5890 serie II

Integradores Hewlett-Packard Modelo 3396 serie II/3392 A

Válvula muestreadora de gases de 6 puertos con LOOP de 0.25 ml.

Gases empleados.

Hidrógeno grado cromatográfico (99.99 % pureza)

Condiciones de operación.

Temperatura inicial	85°C
Tiempo inicial	5.6 min
Velocidad de calentamiento	20°C/min
Tiempo final	20 min

#### Procedimiento de análisis.

- a) Checar las condiciones de operación del cromatógrafo y los parámetros del integrador sean las adecuadas.
  - b) Colocar la bala de muestreo en posición vertical sobre el soporte de inyección.
  - c) Verificar que la válvula este en posición de purga
  - d) Oprima las teclas "STAT" en el cromatógrafo para dar inicio al programa de temperaturas y accionar las válvulas de inyección.
  - e) El integrador esta calibrado para dar por normalización de áreas la concentración de cada uno de los componentes de la muestra.
- El hidrógeno contenido en la muestra será cuantificado por un método adicional.
- En caso de que la calibración del integrador se borrase, se procederá a calcular la muestra de forma manual.

#### Cálculo de la muestra.

$$\% aX = \frac{\% Ax \cdot \text{factor Ax}}{\text{SUM} (\% Ax \cdot \text{factor Ax})} \cdot 100$$

donde:

Ax = componente de interés .

factor de corrección =  $(100 - H_2) / 100$

Con este factor de corrección se afecta la concentración de cada uno de los componentes que reporta el integrador, obteniéndose de esta forma la concentración real de cada uno de ellos.

COMPONENTE	FACTOR
Nitrógeno	1.54
Metano	1.81
Dióxido de carbono	1.34
Etileno	1.34
Etano	1.26
Propileno	1.0
Propano	1.0
i-Butano	0.76
n-Pentano	0.61
Hexano	0.52

Estos factores de respuesta térmica son tomados a partir de la referencia que da el autor : Rosie y Grob.

Observaciones.

Actualmente se realiza en porapak "Q" 80/100 malla, teniendo como referencia el libro de "Cromatografía de gas básica", autor: H.Mc Nair y E.J. Bonelli. Quinta edición , marzo de 1969.

### 4.3 PROCEDIMIENTOS DE TÉCNICAS FÍSICAS.

#### 4.3.1 Inspección de pellet ensacado (F1).

Alcance.

Este método cubre la inspección de la muestra colectada en una tolva puesta a la salida del extrusor para su inspección.

Fundamento.

La muestra de pellete es sujeta a una examinación visual, para la determinación de las contaminaciones posibles que traiga esta muestra.

Las diferentes contaminaciones se muestran a continuación:

Pellet oxidado: Contiene partes oxidadas, café ó negras con dos tamaños; "grandes" contienen tales contaminaciones casi la mitad del tamaño del pellet, "pequeñas" contiene la contaminación menos de la mitad del tamaño del pellet.

Pellet coloreado: Diferente color al blanco/crema.

Pellet con bandas negras: Pellet con bandas negras ó grises

Pellet mal contados: Corte incorrecto, pellet largos tamaño 1.5 cm ó más de longitud, medio con tamaño de 1.5 a 1.5 cm, pequeños con tamaño de 0.5 cm. ó menos.

Material, Aparatos y Reactivos.

La mesa de inspección usada para determinar las características del producto.

**Procedimiento de análisis.**

Cada bolsa (saco) se abre sobre la mesa de inspección, seleccionar las contaminaciones que se presentan en la muestra. A cada contaminación se le da su puntuación de acuerdo con la tabla de puntos.

**Reporte.**

El resultado de ésta inspección es la sumatoria de todas las contaminaciones que se encontraron en la muestra.

#### 4.3.2 Determinación del HMI y MIR en el polietileno (F2).

##### Alcance.

Este método cubre la determinación del MIR en el polietileno producto, muestreado a la salida del extrusor y recuperado en la tolva de muestreo la F-702.

##### Fundamento.

El MI que lleva peso de 21.6 Kg es referido como HMI: El resultado del HMI entre el MI ordinario es referido como MIR.

La determinación del HMI se lleva acabo midiendo el tiempo automático en la velocidad de flujo.

##### Material, Aparatos y Reactivos.

- Indicador de flujo: operando bajo una carga de 21.6 Kg.
- Contador automático de velocidad de flujo, condiciones:.
- Temperatura de cilindro  $190^{\circ}\text{C} \pm 1.0^{\circ}\text{C}$  ( la fluctuación de la temperatura durante la medición deberá ser de  $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ )
- La distancia del pistón 25.4 mm

##### Procedimiento.

- Colocar 5 gr. de muestra ( polietileno en el pellet).
- El precalentamiento se hará con un peso de 2.16 Kg. por 4.5 minutos, enseguida colocar la caña para la retención del peso.
- Enseguida colocar las demás pesas hasta completar un peso de 21.6 Kg, y dejar por 0.5 minutos.
- Encender el contador de flujo y colocar la palanca de medición en su posición. Soltar la cañuela para que empiece la corrida.
- Tomar la lectura del contador de flujo y se procede a limpiar el plastímetro.



Cálculos.

a) Calcular de acuerdo a la siguiente ecuación .

$$HMI = \frac{822}{\text{conteo(seg.)}}$$

donde:

conteo = es el valor dado por el contador automático de velocidad de flujo.

$$MIR = \frac{HMI}{MI}$$

donde:

MI = es el valor del MI de la muestra utilizada.

#### **4.3.3 Determinación de la concentración de la lechada (F 3).**

**Alcance.**

Este método cubre la determinación de la concentración de la lechada en el reactor de polimerización, tomada del D-321.

**Fundamento.**

Este es un método simplificado para la determinación de la concentración de la lechada vertical. La muestra es colocada en una probeta graduada de un litro y dejar asentarse para leer la concentración en la curva de calibración.

**Material, Aparatos y Reactivos.**

- Probeta graduada de un litro con tapón

**Procedimiento.**

a) Tomar cerca de 600 ml. de la lechada en la probeta graduada de un litro, colocar la probeta sobre el nivel de piso, para que la muestra este en reposo.

Si la lechada esta caliente tapar la probeta para evitar la evaporación del hexano.

b) Medir los valores de H y L, indicada en el sig. diagrama . Leer las lecturas después de 15 minutos de reposo.

**Cálculos.**

Calcular la proporción de L/H y con el valor de densidad de bullo conocida se lee el valor de la concentración de la lechada en la gráfica.

#### 4.3.4 Determinación de la concentración de la lechada (F5).

Alcance.

Este es un método gravimétrico para la determinación de la concentración de la lechada. Siendo un poco más tardado este método, no es conveniente en términos de rutina en el proceso para el control de la planta.

Material, Aparatos y Reactivos.

- Probeta graduada de un litro
- Filtro de vidrio
- Secador de vacío
- Balanza de 3 Kg.
- Matraz de filtración.

Procedimiento.

- a) Pesarse la probeta graduada y colocar cerca de 500 ml. de lechada y pesarla (A)
- b) Filtrar la lechada.
- c) Lavar el filtrado con hexano.
- d) Secar el polvo (polímero) en la estufa de vacío a 80°C y 700 mm Hg por 20 minutos.
- e) Al final del tiempo de secado pesarse el polvo (B)

Cálculos.

La concentración de la lechada se da en % W de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\text{Concentración de la muestra} = \frac{B}{A} \cdot 100$$

#### 4.3.5 Distribución del tamaño de partículas en el polímero (F6).

##### Sumario.

El propósito de este análisis es determinar las características del polvo y las condiciones de operación en la sección de polimerización. Cuando se obtiene polvo con tamaño de partículas muy finas, dificulta el transporte del polvo a través de los equipos y tuberías.

##### Fundamento.

Este método se basa en el peso de la muestra que se retiene en la malla después de pasar por el vibrador, durante treinta minutos.

##### Material, Aparatos y Reactivos.

- Criba vibratoria
- Tamiz con número de mallas (25,35, 45,80,100,145,200,240 y fondo)
- Balanza
- Brocha
- Vacío para limpieza.

##### Procedimiento.

- a) Verificar que los tamices no tengan residuos de muestras anteriores y que no estén rotos .
- b) pesar cada uno de los tamices y registrar su peso. Colocar los tamices de mayor a menor número.
- c) Agregar 100 gr. de la muestra en la malla número 25, colocar en el vibrador por 30 min.
- d) después de este tiempo pesar de nuevo cada tamiz.

**Cálculos.**

**Obtener la diferencia.**

**Z = peso tamiz con muestra - peso tamiz sin muestra.**

$$\% W = \frac{Z}{\text{peso muestra inicial}} \cdot 100$$

**Observaciones.**

**Cuando se limpien las mallas después de la brocha, hacerlo con vacío evitando doblar la malla.**

#### 4.3.6 Determinación del contenido de volátiles (F6).

##### Alcance.

Este método cubre la determinación de la pérdida de volátiles del polietileno pellet, polvo y ceras.

Los volátiles representan la cantidad de hexano contenido en la muestra, una de estas muy importante es la salida del sacador rotatorio del polímero en polvo, evitando que el polvo pase húmedo a las tolvas de almacenamiento y produzca una mezcla explosiva.

##### Fundamento.

El contenido de volátiles se determina por el método gravimétrico, por pérdida de peso después de someter a la muestra bajo presión reducida por una hora.

##### Material, Aparatos y Reactivos.

- Secador de vacío
- Crisol
- Termómetro de 0 a 200°C
- Balanza.
- Desecador
- Parrilla eléctrica.

##### Procedimiento.

- a) Secar el crisol a 110°C y enfriarlo en un desecador (tomar el crisol con pinzas a partir de este momento) y pesarlo.
- b) Colocar 30 gr. de muestra y pesar el crisol. Registre el peso.
- c) Para la determinación de volátiles en ceras y volátiles en polvo se calentará el crisol en una parrilla eléctrica durante seis minutos, hasta fundir la muestra.

d) Secar el crisol con muestra en un secador de vacío, por una hora a la temperatura correspondiente de cada muestra:

Muestra	Temperatura
polímero en polvo	140°C
ceras	130°C
aditivos	80°C

e) Enseguida transferir el crisol al desecador por una hora y después pesar la muestra.

Notas.

\* Cuando la muestra contiene muchos conglomerados, deberán molerse para deshacerlos ya que evitan secar la muestra completamente.

\*\* Algunas muestras son propensas a hacer espuma y derramarse al estar en el secador de vacío, si ocurre esto bajar el vacío y cuando la espuma pare incrementarse poco a poco el vacío.

Cálculos.

$$\text{Contenido de volátiles \%} = \frac{(\text{peso de la muestra antes del vacío}) - (\text{peso muestra después del vacío}) * 100}{\text{peso de la muestra (gr)}}$$

#### 4.3.7 Determinación del color en el polietileno (F8).

##### Alcance.

Aunque el color del pellet no corresponde directamente a la procesabilidad ó a las propiedades mecánicas para producto de moldeo, en la especificación del producto terminado es importante porque sirve de información en la contaminación y degradación del polímero, afectando en algunas ocasiones su pigmentación.

##### Fundamento.

Los valores de L y b definidos por el método Hunter, son usados como indicadores del color en el PEAD. La mayoría del polietileno coloreado, tiene la tendencia a un incremento en el valor de L y/ó un incremento en el valor de b.

Este método es confiable porque arroja datos más objetivos y reproducibles.

##### Material, Aparatos y Reactivos.

- Colorímetro ND-101 con todos sus accesorios.

##### Procedimiento.

- a) Encienda la fuente de energía y espere 30 min. para que se establezca el aparato.
- b) Calibrar el equipo y coloque el selector en el sistema a leer.
- c) Coloque el plato estándar y ajustar con los botones, los valores de L, a y b.
- d) Después de calibrado el equipo, retire la celda estándar y coloque los pellets de la muestra a medir en la celda correspondiente. Leer los valores L y b.

##### Nota:

Asegúrese de que las celdas estén libres de polvo ó sucias.



Reporte.

Con los valores de L y b, se determina la clasificación de acuerdo a estos valores y a la tabla siguiente.

#### CLASIFICACIÓN DEL COLOR

CLASIFICACIÓN	GRADO DIFERENTE A 65050		GRADO 65050	
	L	b	L	b
A	$\leq 72$	-3.0 a 0	$\geq 72$	-3.0 a 0
B	$\geq 72$	-4.0 a -3.0 0 a +1.0	$\geq 72$	-4.0 a -3.0 +7.0 a +15.0
C	$\geq 70$	-5.0 a -4.0 +1.0 a +5.0	$\geq 70$	-5.0 a -4.0 +10.0 a +15.0
D	$\geq 65$	-6.0 a -5.0 +5.0 a +20.0	$\geq 65$	-6.0 a -5.0 +15.0 a +20.0
E	$< 65$	$< -6.0$ $> +20.0$	$< 65$	$< -6.0$ $> +20.0$

#### 4.3.8 Determinación del índice de fusión MI (F9).

##### Alcance.

Este método cubre la medición de la cantidad de resina extruída a través de un orificio con dimensiones establecidas, así como la presión y temperatura.

El MI es una definición empírica de ciertos parámetros críticos influenciados por la estructura molecular, las propiedades físicas del polímero y las condiciones de medición.

##### Fundamento.

Este análisis se efectúa conforme al ASTM D-1238. El aparato de medición utilizado está bajo las condiciones prescritas del método ASTM:

##### Material, Aparatos y Reactivos.

- Dado: el exterior del dado será semejante al diámetro del fondo en el agujero vertical del cilindro 9.55 mm., el cual caerá libre hasta el fondo. Tendrá una superficie lisa y un orificio recto de  $2.095 \pm 0.005$  mm de diámetro y  $8.00 \pm 0.025$  mm de largo.

El diámetro interno del dado será fabricado con alta presión y tendrá la superficie libre de defectos.

El material será de carburo de tungsteno, zafiro sintético y una aleación de cobalto - cromo - tungsteno.

- Pistón : será de acero con un forro aislante en la parte superior, el cual es una barrera para evitar la transferencia de calor del pistón a la pesa. La caída debe ser de 9.467 a 9.481 mm de diámetro con una superficie pulida.

- Cilindro : construido de acero y de 50.8 mm de diámetro exterior y 162 mm de largo. Perforación recta con  $9.55 \pm 0.0076$  mm de diámetro, desplazado 4.8 mm del eje del cilindro.

- Pesa : La pesa y el pistón deberán pesar  $2.160 \pm 1.0$  Kg.

- Controlador de temperatura en el cilindro de  $190 \pm 1.0^\circ\text{C}$

- Termómetro con forma de L.

- Cortador de acero cromado.

- Pinzas con punta

- Balanza con rango de 0.1 gr.

- Paño de algodón.

**Procedimiento.**

a) Las muestras estarán en forma de polvo, pellets, escamas ó cortes de piezas de artículos de moldeo.

b) Seleccione las condiciones según la muestra de acuerdo a la tabla.

mi	tiempos de corte (intervalo en seg.)	No. de cortes
0.1 - 0.5	120	5
0.5 - 1.0	60	5
1 - 5	30	5
5 - 10	15	5
10 - 25	10	5

c) Introducir la muestra al cilindro, evitando que entre aire en él.

d) Insertar el pistón dentro del cilindro y empuje poco a poco hasta que la punta del pistón alcance la muestra.

e) Colocar la pesa sobre el pistón. Dejar transcurrir el tiempo de precalentamiento.

f) Iniciar el corte de la porción extruída en cada tiempo según la tabla anterior.

g) Al finalizar los cortes, limpiar perfectamente el cilindro.

h) Pesar las muestras extruídas, en la balanza, tomado cuatro cifras decimales para mayor precisión.

Si la muestra extruída tiene burbujas de aire visibles ó el flujo no es constante, descartar la carga y volver a cargar el pistón para la otra prueba.

**Cálculos.**

a) Calcular el promedio de todos los cortes hechos a la muestra y calcular el MI de acuerdo a:

$$\text{MI (g/10 min)} = \frac{W \cdot 10}{T}$$

donde:

**W = es el promedio de los cortes**

**T = tiempo de corte (min)**

#### 4.3.9 Determinación de la densidad del polietileno (F10).

##### Sumario.

La densidad de un material plástico, es una de las propiedades más típicas, indicativas de las propiedades físicas de un plástico. La densidad de una muestra plástica es el peso de la muestra por unidad de volumen a 23°C.

##### Fundamento.

Para el propósito de esta prueba, la columna líquida posee densidades de un determinado gradiente, cubriendo el rango de densidad de los especímenes de prueba.

Se obtiene una correlación gráfica entre la altura de la columna y la densidad de los flotadores estándares.

##### Material, Aparatos y Reactivos.

- Arreglo mostrado en el diagrama.
- Baño de temperatura constante
- Baño de aceite de 120  $\pm$  0,5°C
- Tubos de ensayo de 25 a 30 mm de diámetro
- globo de hule

##### Procedimiento.

- a) El chorro se saca al final de la determinación del MI. Se cortan porciones de aproximadamente 5 cm de longitud, seleccionando aquellos que no contienen aire en el chorro.
- b) Se templan las muestras seleccionadas por una hora a 120 C
- c) Dejar enfriar las muestras a temperatura ambiente.
- d) Introducir los especímenes a la columna de gradientes perfectamente limpios por una hora.
- e) Tomar la altura donde se encuentra la muestra, de acuerdo a la graduación de la columna.
- f) Encontrar el valor de la densidad en la curva de calibración con la altura de cada muestra.

#### 4.3.10 Determinación del contenido de ceras en el solvente-A (F11).

##### Sumario.

En la recuperación del hexano, es necesario la recuperación de las ceras contenidas en él, por la reacción de polimerización.

##### Fundamento.

El contenido de ceras en el hexano son determinadas como sustancias no volátiles. Se hace mediante el método gravimétrico.

##### Material, Aparatos y Reactivos:

- Matraz erlenmeyer de 250 ml.
- Baño maría
- Secador de vacío
- Balanza
- botella de vidrio para la muestra.

##### Procedimiento.

- a) Secar un matraz erlenmeyer completamente y enfriarlo en el desecador.
- b) Encontrar el peso del matraz exactamente hasta unidades de diez miligramos ( W gr)
- c) Transferir la muestra desde la botella de vidrio al interior del matraz, pesar el matraz con muestra. El peso de la muestra se tomará en unidades de hasta diez miligramos ( A gr).
- d) Colocar en el baño maría el matraz, estando éste a temperatura a  $70 \pm 5^{\circ}\text{C}$  dejar que se volatilice el hexano.
- e) Enseguida colocar el matraz en el secador de vacío para remover perfectamente el solvente.
- f) Dejar enfriar el matraz fuera del desecador a temperatura ambiente y encontrar el peso en unidades de mg (Wi gr)

Cálculos.

$$\% \text{ peso ceras} = \frac{W_i - W}{A - W} \cdot 100$$

#### 4.3.11 Determinación de la densidad de bulto (F12).

Alcance.

Este método cubre la medición de la densidad de bulto del polietileno en polvo y pellet, El tamaño de partícula del polietileno en polvo debe ser la especificada para facilitar su transporte y almacenamiento.

Fundamento.

La muestra es vertida dentro de un vaso medidor, pasando a través de un embudo, con ciertas dimensiones. La densidad de bulto de la muestra es obtenida del peso de la muestra en el vaso y su volumen.

Material, Aparatos y Reactivos.

- Embudo metálico.
- Vaso graduado de vidrio de 100 ml. sin pico.
- Varilla de vidrio
- Cronómetro
- Balanza de lectura directa.

Procedimiento.

- a) Limpiar el vaso graduado y pesarlo (A)
- b) Insertar la varilla de vidrio y llenar el embudo con las muestras.
- c) Colocar el vaso limpio, debajo del embudo.
- d) Permitir la salida de la muestra, regulando la abertura para que el llenado del vaso se realice en 20 segundos. La proporción del llenado de la muestra se hará uniforme.
- e) Encontrar el peso total del vaso de la muestra.
- f) Obtener la densidad de bulto.

Cálculos.

$$D.B. = (B - A) F$$



#### 4.3.12 Determinación de no volátiles en el hexano (F13).

Alcance.

En la separación del hexano-polímero-ceras, el hexano deberá contener pequeñas cantidades de los componentes volátiles. Este método cubre esta determinación.

Fundamento.

El hexano es vaporizado completamente de la muestra y por gravimetría se determina los componentes no-volátiles.

Material, Aparatos y Reactivos.

- Matraz erlenmeyer de 300 ml.
- Probeta graduada de 100 ml.
- Baño de agua caliente
- Secador de vacío
- Balanza

Procedimiento.

- a) Pesar el matraz erlenmeyer ( en unidades hasta de mg) (W)
- b) Colocar 100 ml de la muestra en el matraz y ponerlo en un baño de agua caliente a  $70 \pm 5^\circ\text{C}$ .
- c) Después que el solvente volátil fue removido, colocar el matraz en una secadora de vacío para remover el hexano.
- e) Después de un hora, colocar el matraz en el desecador a temperatura ambiente por una hora, enseguida pese el matraz (  $W_i$ ).

Cálculos.

$$\text{No-volátiles} = \frac{(W_i - W)}{\text{gv. de muestra}} * 100 \text{ g/l}$$

g/l

#### 4.3.13 Determinación de la fuerza del impacto Izod (F14).

##### Alcance.

Este método cubre la determinación de la fuerza de impacto izod en muestras de polietileno. Para artículos moldeados que van a tener uso práctico, la resistencia al impacto constituye una propiedad importante.

##### Fundamento.

La prueba del impacto Izod reside en determinar la cantidad de energía necesaria para que un martillo oscilante fracture la pieza de muestra del material, preparada en la forma especificada y con ciertas medidas, específicas también.

##### Material, Aparatos y Reactivos.

- Probador de impacto Izod marca TINUS OLSEN  
capacidad 232.4 Kg/cm máx. escala : 2 Kg/cm por cada división

##### Procedimiento.

###### a) Condiciones de operación del aparato.

Escala de medición 28.8 capacidad Kg/cm con división de 0.25 Kg/cm c/u.

###### b) Preparación del espécimen de prueba:

- Los especímenes se cortaron de una placa moldeada por compresión siguiendo el método dejando reposada 8 horas a una temperatura de 23  $\pm$  2°C y 50  $\pm$  5 % de humedad.
- Las dimensiones del espécimen se enlistan a continuación:

A: 10.1  $\pm$  0.05

B: 12.7  $\pm$  0.15

- 0.00

C: 5 mm.

D: 63,5 mm

E y F : 31.75 mm

- Se requiere preparar por lo menos 5 especímenes de prueba para cada prueba.

c) Medición.

- Ajustar la escala indicada y colocar la aguja de medición a la posición de cero ( inicio ) en la escala de lectura.
- Colocar el espécimen en la base del probador con la ayuda del sujetador para nivelar el espécimen como se muestra en la figura 2.
- Verificar que esté a la altura, bajando el martillo y checar si golpea ó no con la muestra. Regresar el martillo a su posición inicial, siguiendo el mismo camino.
- Soltar el martillo ( péndulo) para que oscile y golpee el espécimen. Cuando completó una oscilación tomarlo y regresarlo por el mismo camino que siguió a su posición inicial y sujetarlo.
- Tomar la lectura de la escala , esto se efectúa igualando las dos ranuras finas de la base con la aguja de lectura.
- Leer sobre la escala los Kg/cm necesarios para fracturar el espécimen. Tomar en cuenta la escala y cuanto equivale cada división para la lectura.
- Seguir el mismo procedimiento para los demás especímenes de muestra.

Cálculos.

De acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\text{Impacto Izod} = \frac{E}{d} \left[ = \right] \frac{\text{Kg} \cdot \text{cm}}{\text{cm}}$$

donde:

E : energía necesaria para la fractura ( lectura en escala)

d: espesor del espécimen.

Calcular el impacto Izod para cada espécimen de muestra, descartar aquellos valores que se desvían mucho y sacar un promedio de los restantes, este valor promedio es el que se reportará como valor del Impacto Izod de esa muestra.

#### 4.3.14 Determinación de las pruebas de resistencia a la tensión y porciento de elongación (F15).

##### Alcance.

Este método ha sido establecido principalmente para el control de calidad de los productos y la evaluación de sus características.

Las propiedades de tensión varían de acuerdo a la manera en que son preparados los especímenes de prueba (tal como la temperatura y humedad) prevaleciendo el tiempo de prueba para la obtención de datos exactos, por lo anterior es importante la exacta obtención de estos factores que rigen el control mediante los cuales se efectúan las pruebas.

##### Fundamento.

Los especímenes de prueba son cortados de la placa de moldeo por compresión, para la determinación de las pruebas de tensión sujetas a condiciones prescritas de temperatura, humedad y velocidad.

##### Material, Aparatos y Reactivos.

- Medidor de fuerza marca CHATILLON GREENSBORA NC 2740
- Since 1835 micrométrico con rango 0-1 pulgada

Fig 1. Dimensiones de los especímenes de prueba.

W : 13 mm +- 0.5	T : espesor 3 mm
Wo : 19 mm +- 0.6	D : 115 mm +- 53
Lo : 165 mm no hay máximo	L : 57 mm +- 0.5

- Las condiciones para las muestras de prueba serán:

Temperatura de	23 +- 2°C
% HR	50 +- 5 %

#### Medición.

- a) Encender la máquina y esperar diez minutos para que se estabilice.
- b) Accionar la tecla para trabajar en tensión ( T ) y checar que las condiciones estén bien.
- c) Colocar el espécimen entre las mordazas, no debe estar doblado el espécimen.
- d) Iniciar la prueba con la tecla de "down". En este instante el conteo de la fuerza al punto de cadencia inicia.
- e) Cuando la muestra esta en su punto de cadencia, empieza el conteo de la elongación que se registrará en el contador de la deflexión.
- f) Se continuará así hasta que la muestra se rompa, en este punto se prepara el alcance de la mordaza inferior.
- g) Tomar los datos del contador de la reflexión y de la fuerza de cadencia.

#### Procedimiento.

##### a) Condiciones del equipo:

Velocidad de prueba : 50 mm/min +- 10 %

Celda A de 0-500 Kg rango alto

Distancia entre las mordazas : 11.5 cm

##### b) Preparación de las muestras de prueba:

- Se realizará la placa y se cortará de acuerdo al método y dejar reposar las muestras ya cortadas durante 8 horas .
- Las dimensiones de la muestra son de acuerdo al ASTM-G38, estas se ilustran en la fig. 1.
- Las muestras de prueba no deben de contener en las partes lisas, cualquier tipo de defectos tales como grietas y raspaduras . Estas fallas pueden influir en las dimensiones.
- Durante el corte de las muestras de prueba , los hilos finos que se desprenden deben de ser removidos usando un limpiador de metales y si resultan rasguños se debe de flotar ó lijar con una lija suave. Cuando se le de el acabado a la superficie con la lija, la dirección del lijador será paralelo al eje longitudinal de la muestra de prueba.
- Las marcas requeridas en la muestra de prueba deberán hacerse con crayones suaves y evitar el uso de objetos duros que puedan causar ranuras en la superficie lisa de la muestra.
- Se requiere preparar por lo menos cinco especímenes de prueba por cada muestra.

#### 4.3.15 Determinación de la distancia del flujo en espiral S.F.D. (F16).

Alcance.

- Este método cubre la determinación de las propiedades de flujo del polímero fundido, cuando es inyectado por la máquina de moldeo por inyección, a una presión mayor que en la determinación de MI.
- El S.F.D. es usado para la determinación de las propiedades fundamentales del polímero.

Fundamento.

La distancia de flujo en espiral es determinada al inyectar la resina en una cavidad espiral bajo ciertas condiciones prescritas de moldeo.

Material, Aparatos y Reactivos.

- Máquina de moldeo por inyección Mod SU-35A  
tornillo con 40 mm de diámetro  
capacidad de inyección máxima 148 cm<sup>3</sup>  
presión de inyección máxima 50 Kg/cm<sup>2</sup>  
temperatura máxima del cilindro 350°C

- Sistema de enfriamiento temperol marca LICENCIADOR  
bomba con 80 wso  
calentador de 200 V

- Molde. Hecho por el licenciador con medidas especificadas

Condiciones de operación.

Temperatura del cilindro:

parte delantero	230°C
en el centro	230°C
parte trasera	160°C

Temperatura del molde: 50 +/- 1.0°C

Presión de inyección:	50 Kg/cm <sup>2</sup>	1 er. tiempo
	100 Kg/cm <sup>2</sup>	2 do. tiempo

#### Procedimiento.

##### a) Sistema de enfriamiento:

- Abrir la válvula permitiendo el paso del agua y regular el flujo a  $P = 1.5 \text{ Kg/cm}^2$
- Accionar el switch de la corriente de energía
- Regular la temperatura a  $50^\circ\text{C}$

##### b) Encendido de la máquina:

- Accionar los interruptores del paso de la corriente eléctrica.
- Girar el interruptor de calentamiento en la posición ON, Esperar a que se alcancen las temperaturas indicadas.
- Colocar el interruptor de operación en manual y accionar el motor para arranque de la bomba.

##### c) Estandarización :

- La máquina se deberá estandarizar cada vez que la máquina se encienda. Se utilizará una muestra de polímero con S.F.D. conocido.
- Colocar 2 Kg de la muestra en la tolva
- Purgar todo el sistema.
- Girar el interruptor de operación a automático.
- Dejar que la secuencia de ciclos se lleve a cabo. Al terminar se obtendrá el espiral, retirarlo y cerrar la compuerta para iniciar otra vez los ciclos.
- Desechar los diez primeros espirales
- Tomar la lectura del espiral, si existe diferencia con el valor estándar esperado, se ajustará al valor esperado, Esto se hace aumentando o disminuyendo el tiempo de la " velocidad de inyección baja"
- Cuando se tenga el valor de S.F.D esperado en el espiral, se procederá a la determinación del S.F.D. para la muestra.

##### d) Determinación de la muestra.

- Seguir el mismo procedimiento que en la estandarización pero ahora con la muestra.
- Desechar los diez primeros espirales y sacar de 10 a 15 más para la lectura del S.F.D.

### **Cálculos.**

El molde presenta marcas en la figura del espiral de 10, 20 ,30... en forma de ranuras con intervalo de 10 graduaciones ó centímetros desde el centro del espiral.

Leer los 10 ó 15 espirales de la muestra y sacar el promedio de las lecturas , el valor promedio se redondeará a una cifra decimal para el valor del S.F.D



#### 4.3.16 Placa moldeada por compresión (F17).

##### Alcance.

Este método cubre el procedimiento del moldeo por compresión de la placa de polietileno, de la cual se cortarán los especímenes de prueba para la determinación de las pruebas de Impacto Izod y de tensión.

##### Fundamento.

Una cantidad específica de polímero en polvo ó pellets de la muestra, es calentada y presionada sobre un marco metálico bajo condiciones especificadas, usando la máquina de moldeo. La placa obtenida de la muestra se enfría a condiciones de temperatura y humedad establecidas.

Las pruebas de tensión e impacto Izod son afectadas grandemente por el estado cristalino de los especímenes de prueba usados, por lo tanto las condiciones del moldeo por compresión deben ser rígidamente controladas.

##### Material, Aparatos y Reactivos.

- Máquina de moldeo por compresión de acuerdo al licenciador

. El sistema de compresión es por medio de una bomba de pistón eléctrico, usando aceite como medio con rango de 0 - 200 Kg/cm<sup>2</sup> de presión.

. El sistema de calentamiento se efectúa por medio de un termopar, el cual está conectado a un TIC, capaz de controlar la temperatura de 23 a 300°C con exactitud de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

. El sistema de enfriamiento se efectúa por circulación de agua a través de la placa de enfriamiento.

- El molde es un marco cuadrado plano hecho de acero inoxidable: Las dimensiones exteriores e interiores así como el espesor del molde son variables de acuerdo al tipo de prueba.

- Cronómetro. El cronómetro se usa para el tiempo de compresión.

La muestra puede ser polvo ó pellets del polietileno y no debe tener contaminaciones como agua, suciedad, etc.

Si el polímero a usarse contiene agua y/o solvente estos producen burbujas en la placa al moldearse, siendo no apto para utilizarse.

#### Condiciones de la máquina.

Las condiciones bajo las cuales un polímero es moldeado por compresión para la preparación de especímenes de prueba se dan en la siguiente tabla:

Tipo de prueba	dimensiones de molde		espesor (mm)	compresión presión (Kg/cm <sup>2</sup> ) x tiempo(min)	temperatura
	exteriores (mm <sup>2</sup> )	interiores (mm <sup>2</sup> )			
Tensión	250	170	3.0	10 x 3 200 x 3	200+- 2°C
Impacto	250	170	5.0	10 x 3	200+- 2°C
I/od				200 x 3	

Para el enfriamiento 150 Kg/cm<sup>2</sup> de presión por 5 minutos a una temperatura de 30 +- 5°C para ambas pruebas.

#### Procedimiento.

- a) Encender la máquina y pulsar el botón de calentamiento a ON
- b) Regular la presión del aire a 5 Kg/cm<sup>2</sup>
- c) Permitir la circulación del agua de enfriamiento.
- d) Verificar que la temperatura de las placas sea de 200 +- 2°C
- e) Preparar el molde con la muestra como se ve en la figura. La cantidad de muestra es de 300 gr. por placa.
- f) Colocar entre las placas de calentamiento el arreglo anterior. Subir la placa móvil para iniciar la compresión.
- g) Aplicar la presión y el tiempo para cada etapa de acuerdo a la tabla y tipo de muestra.
- h) Continuar con el enfriamiento.
- i) Sacar el molde y las placas.
- j) Despegar el molde de la placa e inspeccionarla cuidadosamente, desecharla si se presenta algún defecto.
- k) Identificarla y dejarla reposar por 8 horas a 23°C y % humedad de 50.
- l) Accionar el botón de Up para regresar a su posición inicial al plato móvil ( mordaza inferior)
- m) Este mismo procedimiento se realizará con los demás especímenes de prueba.

### Cálculos.

$$R.T. = \frac{F}{A} \quad \left[ = \frac{\text{Kg}}{\text{cm}^2} \right]$$

$$A = T * w \quad \left[ = \text{cm}^2 \right]$$

$$\%E = L * 2$$

donde:

R.T. = resistencia a la tensión

A = área del espécimen de prueba

T = espesor del espécimen de muestra

w = ancho del espécimen de prueba

% E = % de elongación.

Nota.

Se reportará el promedio de tubos los especímenes de muestra para cada prueba . Si algún valor esta muy desviado no se tomará en cuenta para el promedio.

## CAPITULO V

### DEGRADACIÓN Y ESTABILIZACIÓN DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD.

La degradación es cualquier cambio indeseable en las propiedades de un polímero ó sistema polimérico. Podemos categorizar la degradación que afecta al polímero químicamente ó al sistema polimérico física o químicamente.

Para contrarrestar la degradación de los sistemas por diferentes agentes se pueden agregar ciertos estabilizadores que interfieren con reacciones específicas. En este capítulo consideraremos a los agentes que producen degradación, las consecuencias físicas y químicas de la degradación y algunas medidas preventivas que pueden tomarse para prevenirla. Se tratará los tipos de aditivos que se usan en la estabilización del polietileno usados por la planta y sus proveedores.

#### 5.1 CLASIFICACIÓN DE LAS REACCIONES DE LA DEGRADACIÓN.

Las reacciones de degradación, en el polietileno, llevan consigo :

- a) Disminución del peso molecular, debido a la ruptura de enlaces.
- b) Incremento del peso molecular, debido al entrelazamiento.
- c) Formación de insaturaciones, debido a la formación de radicales libres.

El grado de deterioro de las propiedades del polímero, dependen, de los procesos químicos involucrados. A menudo, el curso de las reacciones son complicados pero se han propuesto mecanismos para explicarlas.

Desde el punto de vista del mecanismo. las reacciones de degradación se clasifican al azar y en cadena:

Las reacciones de degradación al azar, son aquellas en las cuales, el esqueleto macromolecular se rompe al azar conduciendo a fragmentos de peso molecular menor a lo del compuesto molecular.

Las reacciones de degradación en cadena, son las que corresponden a una liberación de unidades monoméricas sucesivas, a partir de una extremidad de la cadena.

Estas reacciones son sensiblemente inversas a la reacción de polimerización.

Los factores que causan la degradación por el medio ambiente, como en las condiciones del proceso son: el calor, el oxígeno presente y la radiación ultravioleta de la luz solar, estas son las más importantes. A continuación se explicaran de manera general cada una de ellas.

## 5.2 DEGRADACIÓN TERMOOXIDATIVA.

El polietileno posee grupos, capaces de absorber el oxígeno que se encuentra como componente del aire, formando radicales libres, en forma particular cuando el polímero se encuentra sujeto a energía térmica ó fotoquímica.

Estos radicales libres generan reacciones "autocatalíticas" que producen el rompimiento del enlace molecular y que al combinarse con el oxígeno forman radicales peróxido y otros grupos oxifuncionales. El resultado de estas reacciones de más degradación, son cambios en las propiedades del material, como: agrietamiento, disminución de la resistencia a la tensión, a la elongación, cambios en la dureza, en el color, brillo, disminución del peso molecular e incremento en el índice de fluidez.

También en estas reacciones de degradación se producen ramificaciones ó entrecruzamientos que traen como resultado: aumento del peso molecular y disminución del índice de fluidez; hasta que finalmente se presenta la falla mecánica en el polímero.

A la degradación que produce el rompimiento de la cadena molecular, por la acción combinada del oxígeno presente y la temperatura, ya sea, en el medio ambiente ó en el proceso, se le denomina degradación termoóxidativa. La degradación termoóxidativa por las condiciones en las que se llevó a cabo, es generalmente "autocatalítica" y se denomina autooxidación.

La autooxidación se define como la oxidación térmica que se lleva a cabo, es generalmente "autocatalítica" y se denomina autooxidación.

La autooxidación se define como la oxidación térmica que se lleva a cabo, entre la temperatura ambiente y alrededor de 150°C, procediendo por un típico mecanismo de reacción por radicales libres y en cadena.

El que el polietileno sea susceptible a las reacciones de degradación, depende mucho de la estabilidad del compuesto. Estas variaciones de estabilidad se deben principalmente a las diferencias de

estructura química y física ó a impurezas que promueven la degradación, como los residuos de catalizadores, productos de policondensación, moléculas parcialmente degradadas; que aún, cuando están solo como residuos, catalizan las reacciones de degradación, influyendo en la estabilidad del polímero.

### 5.2.1 Rompimiento de Cadenas.

De acuerdo con las energías de disociación, las uniones carbono - hidrógeno son más susceptibles a la disociación, que las uniones carbono - carbono en el polietileno en presencia de ramificaciones ó grupos activos, es más fácil extraer un hidrógeno de un carbono terciario que de uno secundario o primario de la molécula polimérica. De aquí se desprende entonces, que el polietileno ramificado sea más susceptible a la oxidación, que el polietileno lineal.

Otros factores que influyen en la facilidad de extracción del hidrógeno, es el volumen de la macromolécula ó impedimento estérico de los enlaces adyacentes y también por la presencia de los grupos carbonilos, carboxílicos, insaturaciones ó cualquier otro grupo aceptor de electrones. El polietileno comercial contiene muy poca cantidad de estos grupos.

La degradación de los polímeros depende también de su estructura física, la cual se relaciona con el arreglo molecular ordenado (cristalino) ó el desordenado (amorfo) de las diferentes regiones cristalinas, el oxígeno no puede penetrar en ella, por estar muy compactado. Por consiguiente, la oxidación del polietileno se restringe sólo en su región amorfa, excepto cuando la reacción se lleva a cabo en la superficie de la región cristalina ó cuando el polietileno tiene reacciones semicristalinas.

Los efectos de la oxidación en los polímeros, son más notorios en los compuestos de bajo peso molecular y están siempre asociados, con el rompimiento del enlace carbono - carbono.

En los polímeros de alto peso molecular, se observan cambios en la viscosidad debido al rompimiento al azar de los enlaces. Esto conduce a la reducción en el peso molecular de las cadenas, durante el procesamiento y durante la exposición subsecuente a las condiciones ambientales.

### 5.3 FOTODEGRADACION.

En éste caso, la condición ambiental de mayor importancia es la luz solar. De los componentes de la luz solar, la radiación ultravioleta (UV) es la responsable del índice de las reacciones de degradación. La radiación UV es una radiación ionizante, capaz de romper las moléculas que son degradables, ó bien, al igual que en el caso anterior, forman radicales libres que pueden iniciar una reacción de degradación. La radiación UV se encuentra a un rango de longitud de onda de 290 y 400 nm .

La radiación UV puede obtenerse de fuentes artificiales como son:

- a) Lámparas de vapor de mercurio: alta y baja presión.
- b) Láseres.
- c) Arcos de plasma .
- d) Lámparas fluorescentes tratadas con fósforo.

La absorción de la radiación en una molécula, se debe a una interacción específica de los diferentes ó a algunos grupos cromóforos, absorbentes de la luz que se encuentra en el polímero, con un fotón de energía dada.

La radiación UV es absorbida por la molécula, que se promueve de su estado basal a algún estado de excitación y requieren transferir su energía absorbida para poder regresar a su estado basal, ó bien, cuando la radiación UV recibida sea suficientemente grande para romper los enlaces, la molécula se disgrega para formar radicales libres, que dan inicio a otras reacciones químicas.

La fotodegradación se encuentra en íntima relación con la oxidación, por lo tanto, al conjunto complejo de reacciones químicas en las cuales participan principalmente la absorción de la luz UV y el oxígeno presente en el medio, se le llama degradación fotooxidativa.

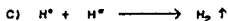
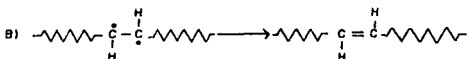
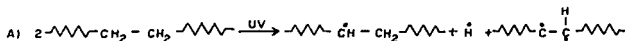
La fotooxidación es difícil de detectarla, al inicio solo se presenta en la superficie del polímero, al prolongarse la exposición se observa una ligera decoloración, superficie agrietada, aumento en la fragilidad, pérdida de las propiedades mecánicas y eléctricas.

La radiación UV en el polietileno puede provocar una reacción de degradación, ó un entrecruzamiento, dependiendo de la estructura química del polímero y de las sustancias presentes en la resina, ó bien, suceder ambos fenómenos.

### 5.3.1 Formación de Radicales Libres.

Cuando la radiación UV es absorbida por una molécula, la energía del fotón absorbida es transferida a la molécula absorbente, si la cantidad de energía absorbida es mayor que la energía de enlace de las unidades estructurales de la molécula, los enlaces pueden ser rotos.

En general, la fotooxidación se lleva a cabo en forma similar a la termooxidación, ambas van vía radicales libres y reacción en cadena, pero la longitud de cadenas oxidadas en la fase de propagación son mucho más cortas que la termooxidación y el inicio de la reacción es más compleja. Si el polietileno consiste solo de enlaces C-C ó C-H, la absorción de la radiación UV es despreciable, pero tendrá en su estructura dobles enlaces, que se forman por altas temperaturas de radiación existentes, tal como se muestra a continuación:



La formación de dobles ligaduras y la captura de radicales libres originan en el plástico, cambios de color.

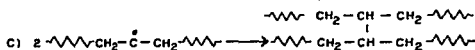
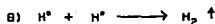
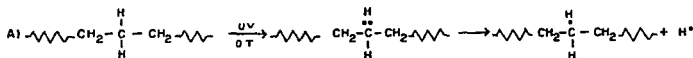
Cuando se irradia polietileno y se encuentra presente el oxígeno se forman gases cuyo desprendimiento es retardado, aparte del hidrógeno, que es el producto más volátil se desprenden otras moléculas como el monóxido y bióxido de carbono y otras más como CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>, etc.

Estas reacciones se notan más en condiciones de alta temperatura, mayores que la temperatura ambiente. Por consiguiente, si se calienta el polietileno irradiado, arriba de su punto de reblandecimiento, se forman burbujas de gas en la mezcla, originando un rompimiento en la cadena principal, Este efecto origina que se degrade el polietileno ó bien que sufra un entrecruzamiento de las cadenas.



### 5.3.2 Entrecruzamiento.

El entrecruzamiento del polietileno lineal se refleja en el polímero, cuando éste se hace duro y brillante, mejorando sus propiedades mecánicas conforme aumenta el grado de entrecruzamiento, y por lógica, aumenta el peso molecular del plástico. A continuación se muestra un esquema de este proceso:



El polietileno cuando se irradia en ausencia de oxígeno sufre de entrecruzamiento, pero en su presencia, el efecto principal es la ruptura de enlaces, o sea la degradación.

### 5.4 ESTABILIZACIÓN DEL POLIETILENO CONTRA LA TERMOOXIDACIÓN Y LA FOTOOXIDACIÓN.

El polietileno y todos los polímeros no son capaces de soportar ningún cambio en su estructura, a exposiciones prolongadas de diferentes condiciones del medio ambiente ó del proceso; lo que origina que las propiedades del plástico no sean las adecuadas para el uso específico que se requiera dar y sobre todo que disminuye el valor económico del material. Esto ha creado la necesidad de combinar la resina plástica con sustancias llamadas aditivos, que los protegen de la degradación ya mencionada. En esta parte trataremos a los aditivos que actúan inhibiendo la acción del oxígeno, llamados antióxidantes y la acción de la luz UV, llamados fotoestabilizadores.

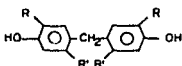
### 5.4.1 Antióxidantes.

Se usan dos tipos generales de antióxidantes: los primarios o de terminación de cadena y los secundarios.

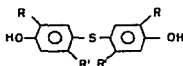
Los antióxidantes primarios, tienen la función de transmitir iones hidrógeno, a los radicales libres producidos desde la etapa de propagación de la autooxidación. Los compuestos más utilizados son las aminas secundarias, como la desaliciliden-etilen diamina o la N-fenil-Nciclohexil-P-fenilendiamina y los fenoles que entre los más importantes están el fenol simple, metilbisfenol y los tiobisfenoles.



fenol

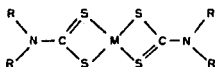


metilbisfenol

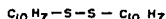


tiobisfenol

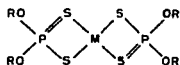
Los antióxidantes secundarios, son los que descomponen ó destruyen los grupos peróxidos, desde la etapa en que se originan los radicales libres, transformándolos en compuestos no radicales. Los destructores de peróxidos más utilizados y que también inhiben la corrosión son los compuestos de azufre, tales como:



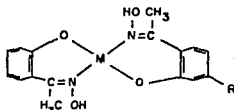
dialkilditiocarbometales  
(níquel, cobalto y zinc)



dihidril, sulfuro  
naftil disulfuro

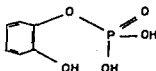


dialkilditiofosfatos de metal  
(zinc, níquel, cobalto)



dioximas de la acetofenona  
de metal.

ésteres de fosfato cíclico.



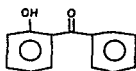
#### 5.4.2 Fotoestabilizadores.

Los protectores contra la radiación UV, son de tres tipos:

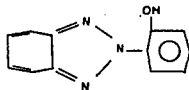
- a) Protectores
- b) Absorbedores.
- c) Extintores de energía.

a) Protectores contra la luz UV, son las sustancias que se interponen como escudo entre el polímero y la fuente de radiación. Entre las más utilizadas se encuentran, el polvo de aluminio, el negro de carbono, óxido de magnesio, carbonato de calcio, etc.

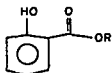
b) Absorbedores de la luz UV, tienen la función de absorber la luz UV y disiparla inofensivamente, de tal forma que el material no sea degradado. Los absorbedores de la luz UV son más usados y efectivos son: las benzofenonas, benzotriazoles y los salicilatos, ejemplos de ellos son:



o- hidrobenzofenona



o- hidroxibenzotriazol

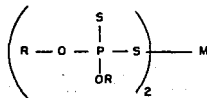
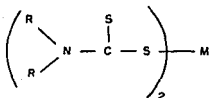


salicilato

R= H, metil.

c) Los extintores de energía. Son las sustancias en donde la luz es absorbida por grupos cromóforos, que tienen la capacidad de tomar la energía de la molécula excitada, antes de que la reacción química se lleve a cabo entre el grupo activo y el sustrato, disipando en forma inofensiva la energía que ha adquirido, evitando así la degradación.

Los extintores de energía más utilizados, son por lo general, quelatos de metales de transición, de níquel principalmente. Algunas estructuras de estos compuestos son:



R= ALQUIL

M= METAL

### 5.5 ADITIVOS USADOS Y TÉCNICAS PARA EL CONTROL DEL ANÁLISIS.

Los tipos de aditivos utilizados en la estabilización del polietileno de alta densidad varían de acuerdo al grado y al uso final que se le dará al polietileno. Se cuenta con varios aditivos en el mercado y con cantidades de dosificación recomendadas por los productores de estos. Algunas de estas compañías productoras de aditivos por mencionar son: Cynamid, Ciba-Geigy, General Electric CO., Ethyl Corporation y Mallinckodt.

Como se sabe los dos tipos de polietileno producidos por la planta son el 65050 y 60120, se da a continuación los aditivos para cada grado y su especificación (según licenciador)

ADITIVO	ESPECIFICACIÓN	
	65050 (ppm)	60120 (ppm)
Estearato de Calcio	500 - 2000	500 - 2000
Irganox 1076	-----	50 - 400
Irganox B-921	50 - 400	-----
Cyasorb UV 3346	300 - 1000	-----

El estearato de calcio es lubricante y regulador del pH en el polietileno, los Irganox son los antioxidantes y el Cyasorb UV 3346 es el protector a la luz UV.

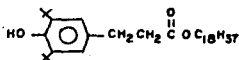
El grado 65050 utiliza los tres tipos de aditivos por los usos finales, se utiliza en la fabricación de cajas de refrescos, botes, cubetas y juguetes, estos productos están más expuestos a las condiciones ambientales que los usos del grado 60120.

La composición química de estos aditivos se da a continuación: (Los nombres utilizados son de acuerdo al productor)

**NOMBRE**

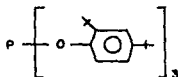
**ESTRUCTURA QUÍMICA**

Irganox 1076



Irganox B-921

Irganox 1076 + Irganox 168 1:2



Cyasorb UV 3346

Polif[(6 orfilino-s-triazina-2,4-dii)]<sub>2</sub>, 2,2,6,6,8-tetrametil-4-piperidil)imino-hexametileno [(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]

Es necesario que la concentración de los aditivos estén dentro del rango y no en valores por debajo del mínimo ó arriba del máximo, una concentración a dentro del rango indica que el polietileno esta protegido adecuadamente y no en excesos de aditivos elevando con esto el costo del producto final.

La cuantificación de la concentración de los aditivos para cada grado, se analizará de la muestra recolectada a la salida del extrusor X-702, este se muestra en las tolvas recolectoras del polietileno terminado, la F-702 para análisis posterior de los aditivos.

Los análisis obtenidos en el laboratorio son reportados al cuarto de control de la planta, donde estos son analizados para efectuar los ajustes necesarios en el proceso para mantener la concentración adecuada de los aditivos en el producto final. Este ajuste se realiza por apertura ó cierre de los bancos alimentadores, P-762.

Los métodos de análisis utilizados para aditivos son: análisis de UV, Fluorescencia de rayos X y Cromatografía de líquidos / extracción.

A continuación se dan los métodos de análisis utilizados.

### 5.5.1 Determinación del Irganox 1076 en el polietileno de alta densidad.

#### Alcance.

Este método analítico es usado para la determinación del Irganox 1076 en el PEAD a concentraciones de 0.025-0.2%. Este método es desarrollado por adición de una cantidad conocida de Irganox 1076 en un polímero.

#### Fundamento.

El polímero es disuelto en tolueno en presencia de un estándar interno; el polímero es precipitado y el Irganox 1076 es analizado en el filtrado por cromatografía de líquidos usando el método del estándar interno.

#### Material, Aparatos y Reactivos.

- Tolueno destilado
- Ácido acético etiléster destilado
- Metanol destilado
- Agua destilada
- Irganox 1076
- Irganox 1330

#### Procedimiento.

##### Preparación de la muestra:

Pesar X g de polímero en un matraz de bola de 250 ml. adicionar Y ml. de la solución estándar y 100 ml de tolueno. Agitar por 30 minutos bajo reflujo hasta que el polímero es completamente disuelto. Enfriar y adicionar 100 ml de metanol, agitar. Colocar el matraz en un baño ultrasónico por cinco minutos filtrar la solución en un Buchner, Evaporar el filtrado a 40C a sequedad. Disolver el residuo a Z ml en ácido acético etiléster, diluir con Z ml de metanol. Filtrar la solución en caso de tener polímero precipitado.

Concentración de Irganox 1076 esperada	Peso del polímero en gramos X	Solución estándar Y ml	Disolvente Z ml
0.05 %	4.00	5.00	3
0.10 %	2.00	5.00	3
0.20 %	2.00	10.00	6

- Inyectar la solución factor tres veces y determine los factores. Los factores de las tres inyecciones no deben diferir por más del 2% del valor medio.

- Secuencia de inyección.- Una solución de la solución factor por cada cuatro de la solución muestra.

Cálculos.

$$\% \text{ Irganox 1076} = \frac{\text{WI} \cdot \text{HA} \cdot \text{KA}}{\text{WP} \cdot \text{HI} \cdot \text{IO}}$$

donde:

WP = Peso del polímero

WI = adición del Irganox 1330 en mg (estándar interno)

HA = área del pico del Irganox 1076

HI = área del pico del Irganox 1330

KA = factor de respuesta del Irganox 1076

### 5.5.2 Determinación del Irgafox 168 en el polietileno de alta densidad.

#### Alcance.

La determinación del Irgafox 168 en el polietileno puede ser llevada simultáneamente con el Irganox 1010. El método fue desarrollado usando muestras de polímeros que contenían una concentración de 0.1-0.5% del estabilizador.

#### Fundamento.

Los dos aditivos son extraídos con cloroformo en un extractor soxhlet y son determinados por cromatografía de líquidos utilizando un estándar interno.

#### Material, Aparatos y Reactivos.

- Metanol
- Cloroformo
- Acetato de etilo
- Irganox 565 ( estándar interno)
- Irgafox 168
- Irganox 1010

#### Procedimiento.

##### Preparación de la muestra:

-Tomar 5.00 gr de polímero en gránulos y extraer con cloroformo por 16 hrs. en un extractor soxhlet. Evaporar el extracto a sequedad en un evaporador rotatorio en un baño de agua a temperatura de 40°C y disolver el residuo, adicionando un volumen conocido de estándar B.

-Inyectar la solución factor tres veces y determinar los factores. Con desviación del 2% del valor medio para los factores calculados.

-Secuencia de inyección: Una inyección de la solución factor por cada tres de la solución muestra.



**Cálculos.**

$$\% \text{ Irgafox 168} = 100 \cdot \frac{\text{WI} \times \text{HA} \times \text{KA}}{\text{WP} \times \text{HI}}$$

donde:

**WI** = peso del Irgafox 565 adicionado (estándar interno)

**HA** = área del pico del Irgafox 168

**KA** = Factor de respuesta del Irgafox 168

**WP** = Peso del polietileno, g.

**HI** = área del pico del Irganox 565

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo se destacó la importancia que tiene el apoyo del control químico con sus técnicas de muestreo, y de análisis que indican el comportamiento del proceso y el mantenimiento de las variables de proceso, con la finalidad de obtener un producto dentro de especificación en la planta de polietileno de alta densidad del Complejo Petroquímico Morelos.

Es importante mencionar el cuidado que debe tenerse durante los análisis de control de calidad del polietileno. Para esto se recomienda el establecimiento de programas de capacitación y actualización para los trabajadores que laboran en las diferentes plantas de proceso del Complejo Petroquímico.

Llevando a cabo un estricto control químico del proceso en forma constante y comunicando las variaciones producidas, es posible manufacturar un producto dentro del rango de alta calidad, cubriendo así con las especificaciones de venta y las necesidades de uso.

Actualmente el polietileno de alta densidad producida en dicha planta está exportándose el 100% al continente europeo, específicamente a Holanda.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Uribe Velasco Miguel, Pierre Y. Mehrenberger. Los polímeros, Edit. Limusa, México 1986.
2. Billmeyer Fred W., Experimentes in polymer Science, Wiley - Interscience Publication, U.S., 1973.
3. Ferdinand Rodríguez; Principios de Sistemas de polímeros, Manual Moderno, México 1984.
4. Harry R. Allcock, Frederick W. Lampe, Contemporary Polymer Chemistry, Edit. PrenticeHall Englewood Cliffs, New Jersey 1990.
5. Jan F. Rabek, Experimental Methods in Polymer Chemistry, John Wiley & Sons, U.S., 1983.
6. J.E. Driver, Química y Tecnología de los plásticos, Edit. C.E.C.S.A., México 1986.
7. John W. Shumacher,  
High-density polyethylene resins, CEH Marketing Research Report, Chemical Economics Handbook- SRI Internacional 1984.
8. Manual de Proceso y Técnicas de Análisis del Licenciador.
9. Mark-Bicales Overberger Menges, Encyclopedia of polymer Science and Engineering 2a. Edición, Vol. 15, 2, 4, 6.