



00579

Universidad Nacional Autónoma de México <sup>3</sup>

FACULTAD DE QUIMICA <sup>2ej</sup>

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

ESTUDIO PARA EFICIENTAR LAS ZONAS  
DE RECUPERACION Y PURIFICACION  
DE LA PLANTA DE ACRILONITRILO  
DEL COMPLEJO PETROQUIMICO  
INDEPENDENCIA PEMEX

TESIS CON  
FALLA EN CALIFICACION

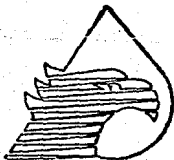
**TESIS**

para obtener el grado de

**MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA  
PROCESOS**

Presenta

**ING. JUAN ANTONIO MORALES GARCIA**



**PEMEX**

MEXICO, D. F., 1992



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

Introducción	3
1.- Objetivo	6
2.- Descripción del Proceso	
2.1 Descripción de la zona de recuperación	10
2.2 Descripción de la zona de Purificación	16
3.- Simulación de las zonas de estudio para el caso diseño.	20
4.- Análisis de la formación de polímero en la planta.	
4.1 Mecanismos de polimerización	38
4.2 Mecanismos de reacción de los inhibidores	80
4.3 Características y propiedades de la hidroquinona	105
4.4 Medición y control de la hidroquinona en diferentes puntos del proceso	107

<b>5.- Análisis de opciones de inyección de hidroquinona.</b>	<b>111</b>
<b>6.- Estudio para incrementar carga en las secciones de recuperación y purificación</b>	
6.1 Detección de cuellos de botella	118
6.2 Análisis de opciones para el incremento de carga	120
<b>7.- Conclusiones</b>	121
<b>8.- Bibliografía</b>	128
<b>9.- Apendices</b>	
Apendice "A" ( Puntos de inyección de hidroquinona )	133
Apendice "B" ( Datos termodinámicos )	135
Apendice "C" ( Resultados del caso diseño )	148
Apendice "D" ( Resultados de los casos No. 6 y 7 )	196
Apendice "E" ( Resultados del aumento de carga )	213

# INTRODUCCION

## INTRODUCCION

Es indudable que los tiempos actuales exigen procesos mucho más eficientes, procesos que además de lograr el propósito para el cual fueron realizados, estos logren el mayor ahorro de energía, mantenimiento, inversión y mano de obra.

Es indudable que se debe buscar la optimización en cada planta del país y no depender tanto de las tecnologías extranjeras - que muchas veces nos disfrazan la información mínima necesaria - para llevar nuestros procesos a la altura de las exigencias mundiales. México actualmente se encuentra ante un reto muy importante, al estar apunto de entrar al mercado más grande del mundo, el reto de competir con los bloques de Europa y Asia nos hace pensar en que sin calidad y sin una mejor productividad no lograremos afrontar este reto, por lo tanto la consigna es el aumentar estos dos aspectos, solo con ello garantizamos un futuro prometedor para el país.

La finalidad de este trabajo es el de contribuir a este cambio y cuenta con la mentalidad de obtener resultados adecuados - en los aspectos de calidad-productividad aspectos que en una empresa como PETROLEOS MEXICANOS deben de incrementarse cada día, además, considerando que toda economía próspera tiene como base la disponibilidad de una fuente de energía confiable, los países industrializados, adoptan medidas tendientes al desarrollo y diversificación de fuentes alternas, hacia la conservación de la energía como uno de los elementos básicos en la planeación por ello PETROLEOS MEXICANOS preocupado siempre por el buen uso de la misma ha establecido programas específicos de uso y racionalización tendientes a lograr su aprovechamiento.

El presente estudio tiene el propósito de incrementar la efi-

ciencia de la Planta Petroquímica de Acrilonitrilo del Complejo Petroquímico Independencia de la empresa PETROLEOS MEXICANOS, con el estudio de dos de sus tres secciones con que cuenta, estas son las secciones de Recuperación y la de Purificación, aplicando una metodología que nos conduzca a alcanzar la meta decaída.

Con este estudio esperamos contribuir con un granito de arena en las políticas establecidas por la empresa que son las de mejor calidad y mejor productividad, para una mejor empresa, para una mejor nación... México.

!

## OBJETIVO



## OBJETIVO

La planta de Acrilonitrilo del Complejo Petroquímico Independencia ha venido presentando el problema de la formación de polímero en las zonas de Recuperación y Purificación. Esto se acentúa en los equipos de intercambio de calor y en las torres de destilación, (ADA-103, ADA-104 Y ADA-106) por lo que se originan alteraciones en las condiciones de operación ocasionando interrupciones en el proceso de producción y por lo tanto grandes pérdidas económicas. Además se desea conocer las posibilidades de mejorar la capacidad de la planta en las zonas de estudio.

La tesis tiene como objetivo los siguientes puntos:

- 1.- Determinar la distribución de la hidroquinona ( inhibidor de la polimerización ) en las secciones de Recuperación y Purificación, con diferentes opciones de inyección de hidroquinona. Apartir de los resultados anteriores, se propondrá la mejor opción de inyección de hidroquinona.
- 2.- Determinar los equipos que limitarían en algún momento el aumento de carga a la planta en las zonas a estudio.

Resolver estos problemas nos evitan perdidas considerables en la producción y a la vez nos evitan gastos innecesarios por mantenimiento, mano de obra y uso de energía, generados por paros y arranques.

Al lograr estos objetivos también se contribuiría a mejorar la operación de las otras dos plantas de Acrilonitrilo existentes

en el país que son las de Tula Hidalgo y la del Complejo Morelos en Coatzacoalcos Ver. recién puesta en marcha, que tienen procesos similares a la planta en estudio.

2

DESCRIPCION  
DEL  
PROCESO

9

## 2.1 DESCRIPCION DE LA ZONA DE RECUPERACION

El diagrama de proceso de las zonas de Recuperación y Purificación se muestran en la figura 2.1.

Los gases fríos del efluente del reactor que salen del post-enfriador se lavan en contracorriente con agua en el absorbedor ADA-103 esta torre consta de 64 platos. Los cuatro platos de la parte de arriba tiene el propósito de intercambiar calor. El absorbedor está diseñado para recuperar más del 99 % del acrilonitrilo en el gas de carga. El monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno sin reaccionar e hidrocarburos no se absorben y pasan por el absorbedor a la chimenea de venteo. Un controlador registrador de presión mantiene la presión del absorbedor

El agua pobre ( baja en concentración de orgánicos ) que se usa para la absorción entra al plato 1 procedente de la torre de recuperación ADA-104 después de enfriarse en los cambiadores agua rica / agua pobre AEA-108 y en el enfriador de agua del absorbedor AEA-110. La temperatura del agua pobre se controla aproximadamente a 38°C. El agua entra al absorbedor en el plato 64 y se enfría por contacto con el gas residual frío del absorbedor al descender por la sección superior de los platos a un plato colector, el plato 51. El agua se saca de la torre y se bombea con AEA-110, primero al vaporizador de amoníaco AEA-105, luego al vaporizador de propileno donde se enfría por la vaporización del amoníaco y del propileno. Se enfría aun más en los chillers laterales del absorbedor y luego regresa al plato 60. El agua pobre

desciende, fluyendo al fondo del absorbedor, absorbiendo el acrilitrilo y otros compuestos orgánicos solubles de la corriente de gas efluente del reactor. Se agrega antiespumante al agua circulante antes de que se regrese al absorbedor.

El agua rica que sale del fondo del absorbedor se calienta por intercambio del agua pobre del plato 1 de la torre de recuperación en los cambiadores agua rica / agua pobre que son el AEA-108 y luego se alimentan a la torre de recuperación.

Una extracción lateral de líquido del plato 1 de la torre de recuperación suministra el agua necesaria para el agua pobre del bedor y el agua solvente de la torre de recuperación. La extracción se colecta en el tambor amortiguador AFA-140 del fondo de la columna de recuperación, y entonces se bombea a los intercambiadores agua rica agua pobre para enfriarla.

Después de pasar por los intercambiadores agua rica/ agua pobre, la corriente de agua pobre se divide en dos corrientes, una de agua solvente a la torre de recuperación y otra de agua pobre al absorbedor.

La corriente de agua solvente se enfría aún más en el enfriador con agua AEA-109 y entonces se carga al plato 90 de la torre de recuperación, la temperatura de esta corriente se controla a  $49^{\circ}\text{C}$ . La corriente de agua pobre se enfría todavía más en el enfriador de agua AEA-110 del absorbedor y luego se alimenta al plato del domo de la torre absorbidora.

La corriente del domo de la torre de recuperación de acrilonitrilo pasa por el condensador de la torre AEA-113 en donde se condensa y se subenfria a aproximadamente  $40^{\circ}\text{C}$ . El líquido va al decantador AFA-111 de la torre en donde tiene lugar una separación de fases. La fase de agua rica se manda con la bomba AEA-111

del decantador AFA-111 como carga de la propia torre. La fase rica en acrilonitrilo se manda con la bomba de carga a la torre agotadora-secadora ADA-106. Puede bombearse alternativamente al tanque de acrilonitrilo crudo ATK-902 ó al tanque de producto fuera de especificación ATK-903. El decantador se ventea al cabezal del quemador elevado por control de presión para eliminar pequeñas cantidades de no condensables.

El decantador AFA-111 tiene una inyección de nitrógeno para evitar pasar vapores contaminantes del cabezal del quemador al decantador. Se agrega inhibidor de hidroquinina a la línea de vapores del domo de la torre de recuperación para inhibir la formación de polímeros.

La extracción del domo de la torre de productos ADA-107 normalmente se recircula a la carga de la columna de recuperación. También se puede recircular al decantador de la columna de recuperación.

El calor requerido para hacer la separación en la columna de recuperación lo suministran los re-hervidores AEA-114 de termosifón que usan vapor de baja presión y operan en paralelo. El flujo de vapor se controla por medio de la indicación que de el plato No 40 de la torre de recuperación.

Cada re-hervidor tiene una bomba AGA-161 que regresa el condensado a la sección de generación de vapor.

La corriente total del fondo de la torre de recuperación se manda con la bomba de fondos AGA-115 de la torre a la corriente de agua de circulación de apagado. Esta corriente del fondo, contiene un nivel más alto de pesados que la corriente de agua solvente extraída del plato 1, debido a la concentración por efecto de los re-hervidores de la torre de recuperación.

El acrilonitrilo se agota de la sección inferior de la torre de recuperación y se saca del plato No 30 como una extracción lateral de vapores. La extracción lateral de vapores se saca al fraccionador de acetonitrilo ADA-105 abajo del plato No 1 y actúa como vapor de calentamiento en la torre de 15 platos perforados. El producto del domo de la fraccionadora de acetonitrilo ADA-105 contiene acetonitrilo en forma de un azeótropo con agua, así como una pequeña cantidad de ácido cianhídrico. Esta corriente se condensa en el condensador AEA-115 de la fraccionadora de acetonitrilo, luego se manda al tambor de reflujo AFA-112 de la torre, que está equipado con una inyección de gas inerte y se desfoea al cabezal del quemador de campo.

Cerca del 85% del material del condensador se regresa al plato superior como reflujo y el resto de acetonitrilo crudo va al tanque de desechos orgánicos por control de flujo.

El calor requerido para hacer la separación en la fraccionadora de acetonitrilo lo suministra la corriente de alimentación que entra abajo del plato No 1 de la torre de recuperación.

Los fondos de la fraccionada de acetonitrilo se bombean por medio de las bombas AGA-114 al plato No 29 de la torre de recuperación.

Se agrega antiespumante a la línea de reflujo de la fraccionadora de acetonitrilo, para controlar la formación de espuma en este punto.

Se agrega solución de carbonato de sodio al 4o. plato de la columna de recuperación, alternativamente al tambor amortiguador del fondo AFA-140 de la torre de recuperación, para ajustar el pH del agua de circulación a 6-6.5 para reducir al mínimo la corrosión del sistema.

Conexiones adicionales están localizadas en la línea del domo - de la torre de recuperación despues del condensador y en el plato de alimentación para la adición de carbonato de sodio, si es necesario. El pH en estas localizaciones deberá mantenerse dentro de límites de 6 a 6.5. No se debe usar solución de hidróxido de sodio como un sustituto para la solución de carbonato de sodio, porque se puede iniciar una rápida polimerización descontrolada con el hidróxido de sodio.



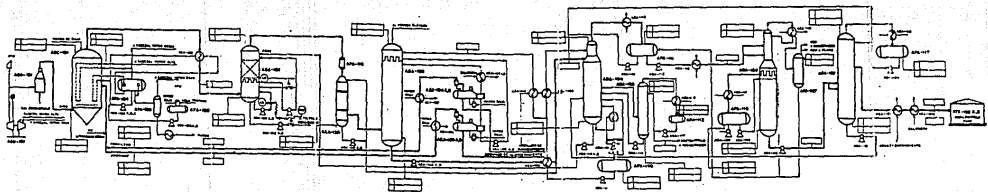


FIG 2.1

<b>PETROLEOS MEXICANOS</b> COMPLEJO PETROQUIMICO INDUSTRIAL	
PLANTA DE ACETILENO	
DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE FLUJO	
HOJA 2 DE 2	REVISOR: DR. EMILIO ROSA NUÑEZ

## 2.2 DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE PURIFICACIÓN

El acrilonitrilo crudo del decantador AFA-111 de la torre de recuperación, compuesto principalmente de acrilonitrilo, ácido cianhídrico y agua se bombea como carga a la torre de despunte ADA-106. En esta torre de 62 platos perforados, tanto el ácido cianhídrico como el agua se separan del acrilonitrilo.

La carga se precalienta en un precalentador de carga a 60°C bajo un controlador indicador de temperatura que regula el flujo de vapor de baja presión al precalentador de carga de la torre de despunte. La carga entra a la torre en el plato No 43 (plato alternativo de alimentación es el No 47). Los vapores del domo, que son aproximadamente 99.8% de ácido cianhídrico, van a un condensador externo AEA-118. Todo el líquido condensado fluye por gravedad regresando al plato superior de la torre como reflujo. El vapor no condensado fluye al incinerador. La solución de metanol a aproximadamente a -4°C se usa para mantener cerca de 32°C en el domo de la torre. Se agrega ácido acético a la corriente del domo de vapores del condensador como inhibidor de la polimerización de HCN. Se agrega un inhibidor de polimerización de acrilonitrilo en el plato No. 60 de la torre que es la hidroquinona y alternativamente al plato No 54.

Una extracción lateral de líquido tomada en el plato No 26 va al enfriador AEA-117 de la corriente lateral de la torre de despunte donde se enfría a 40°C. Esta corriente entonces se manda al decantador de la torre donde tiene lugar una separación de fases. Una fase es predominantemente agua, (90% y el resto es acrilonitrilo y HCN). La otra fase, acrilonitrilo (90% y el resto HCN

y pesados). La fase de agua se bombea por medio de la bomba AGA-120 del decantador a la torre de apagado, o a la torre de recuperación, si es necesario. Este flujo se controla con un controlador indicador de nivel que mantiene un nivel constante en la superficie de contacto acrilonitrilo-agua en el decantador. La fase de acrilonitrilo se bombea con la AGA-119, regresando al Plato No 25 de la torre de despunte.

El decantador FA-116 se desfoga al quemador de campo. El agua se elimina del acrilonitrilo cuando la corriente orgánica del decantador fluye descendiendo del plato No 25 al fondo de la torre.

El calor para proporcionar la ebullición para la torre de despunte lo proporciona un hervidor vertical de termosifón que opera con vapor de baja presión. También se ha provisto un rehervidor adicional de relevo. Se provee de un eyector operado con vapor para hacer un vacío en el lado de vapor del evaporador. El condensado de los rehervidores AEA-119 se bombea al sistema de generación de vapor con las bombas AGA-163.

La corriente del fondo de la torre de despunte, se bombea como alimentación a la torre de producto. La torre de producto ADA-107 es una torre de 50 platos perforados que se opera a vacío. La alimentación entra al plato No 17 (alternativamente al plato No 6).

El acrilonitrilo producido se saca del plato No 40 (alternativamente del plato No 44) se envía a través del enfriador de producto AEA-112 y del chiller de producto AEA-144 por gravedad, a los tanque de recibo de producto diario. Si el producto está fuera de especificaciones, se puede mandar a los tanques de crudo o a los tanque de fuera de especificación.

Los vapores del domo de la torre de producto se condensan y fluyen por gravedad al acumulador AFA-117 de reflujo de la torre

de producto. Del acumulador de reflujo la mayoría del flujo se bombea con AGA-124 regresando al plato No 50 como reflujo. Una pequeña corriente de la descarga de la bomba de reflujo se regresa a la alimentación de la torre de recuperación, alternativamente al decantador de la torre de recuperación.

Un vacío de aproximadamente 260 mmHg se mantiene en el acumulador de reflujo de la torre de producto por la acción de un eyector AEE-106, operando con vapor de presión de media. Los vapores del acumulador de reflujo se jalan a través del condensador de desfogue de la torre de producto, eyector y condensador del eyector. El condensador de desfogue AEA-121 se enfría con salmuera de metanol en control manual, y cualesquiera orgánicos condensados drenan por gravedad a la succión de la bomba AGA-124 de reflujo de la torre de producto. El vapor que se usa para operar el eyector se condensa en AEA-142 y se envía al drenaje químico. El post-enfriador se desfoga al cabezal del quemador de campo.

Una pequeña corriente se toma del fondo de la torre de producto, se filtra en AFA-152, y se bombea a la torre de apagado ADA-101, alternativamente a los tanques de acrilonitrilo crudo o a los tanques fuera de especificación. Esta corriente es predominantemente acrilonitrilo y contiene impurezas orgánicas de alto punto de ebullición.

El calor necesario para la ebullición en la torre de producto lo proporciona el rehervidor vertical de termosifón AEA-119 que opera con vapor de baja presión. También se ha provisto un rehervidor de repuesto. Se suministra un eyector AEE-108, operado con vapor para hacer vacío en el lado del vapor del evaporador. Este eyector también se usa para hacer vacío en el evaporador de la torre de despunte. El condensado del rehervidor se bombea al sistema de generación de vapor con la bomba AGA-163.

El inhibidor de polimerización del acrilonitrilo ( metil hidroquinona ) se agrega a la línea de vapores del domo, antes del condensador AEA-120. La hidroquinona se agrega al plato No 30 de esta torre. Se puede agregar condensado al fondo de la torre también para ayudar a evitar la polimerización del acrilonitrilo.

# 3

## SIMULACION DE LAS ZONAS DE ESTUDIO PARA EL CASO DISEÑO

La simulación juega hoy en día un papel muy importante en la solución de problemas, tales como desarrollo, diseño y operación de procesos, relacionados con la energía, materiales, alimentos y el medio ambiente, tratando de resolver no solo sistemas a régimen permanente sino sistemas dinámicos, así como también, buscando ecuaciones orientadas a la optimización en los procesos.

Este capítulo hace uso de esta herramienta tan útil para encontrar los perfiles de hidroquinona existentes en las zonas de Recuperación y Purificación de la planta y con ello dar un diagnóstico mucho más acertado para evitar la generación de polímeros que dañan los tiempos de operación de la planta.

El simulador que se empleó para este estudio fue el HYSIM - versión 1.5 de HYPROTECH, esta versión actualizada, logra que los resultados obtenidos sean satisfactorios.

Los pasos que se realizaron en la simulación para este caso, fueron los siguientes:

- 1.- Obtener todos los balances de materia y energía, así como las condiciones de operación de las respectivas secciones, estos datos fueron obtenidos de los manuales de diseño proporcionados por el licenciador de la planta (Sohio), por tal motivo fué llamado " Caso Diseño".
- 2.- Verificar que la información existente en el banco de datos del simulador fuera confiable ( datos termodinámicos, formas de obtener propiedades y la forma de evaluar cada una de las operaciones unitarias ).

- 3.- Se obtuvieron los reportes de los consumos de hidroquinona - del año 1991, así como los primeros seis meses del año 1992. En las figuras 3.0a y 3.0b, se muestran estos consumos y con ello se obtuvo un promedio mensual de 2,376 k/mes, esta cantidad fue dividida entre tres, ya que son los puntos de inyección existentes en las zonas, dándonos 1.1 k/hr de hidroquinona con una concentración del 7% en peso. Este cálculo se hizo así, ya que no existen datos por parte del licenciatario de la cantidad de hidroquinona que se debe de inyectar en cada punto.
- 4.- Se realizaron las simulaciones de las torres de destilación por separado, logrando siempre convergencia en cada una de ellas
- 5.- Se integraron todos los equipos, generando con ello los ciclos de recirculación, importantísimos en la simulación, y se logró la convergencia para cada ciclo.
- 6.- Se ajustaron los balances de materia en cada equipo, ya que se trataron cantidades de hidroquinona del orden de partes por millón.
- 7.- Finalmente los resultados de la simulación se muestran en las siguientes figuras:

Figura 3.1 Perfiles de composición de hidroquinona en la torre absorbadora ADA-103.



- Figura 3.2 Perfiles de composición de hidroquinona en la torre recuperadora ADA-104.
- Figura 3.3 Perfiles de composición de hidroquinona en la torre de despunte ADA-106.
- Figura 3.4 Perfiles de composición de hidroquinona en la torre de producto ADA-107.
- Figura 3.5 Balance de hidroquinona para el caso diseño.
- Figura 3.6 Balance de hidroquinona cuando no existe recirculación a la torre ADA-104.
- Figura 3.7 Diagrama de proceso de las secciones, con las concentraciones de hidroquinona en las corrientes, para el caso diseño.

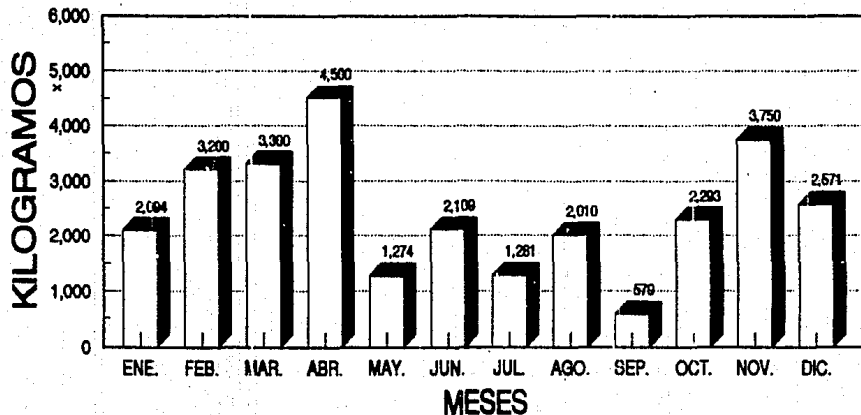
Los balances completos de materia y energía para el caso diseño se encuentran en el Apéndice "C".

B.- La información termodinámica, la cual fue necesaria para esta simulación se encuentra en el Apéndice "B".

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CONSUMOS MENSUALES DE HIDROQUINONA



HQ.

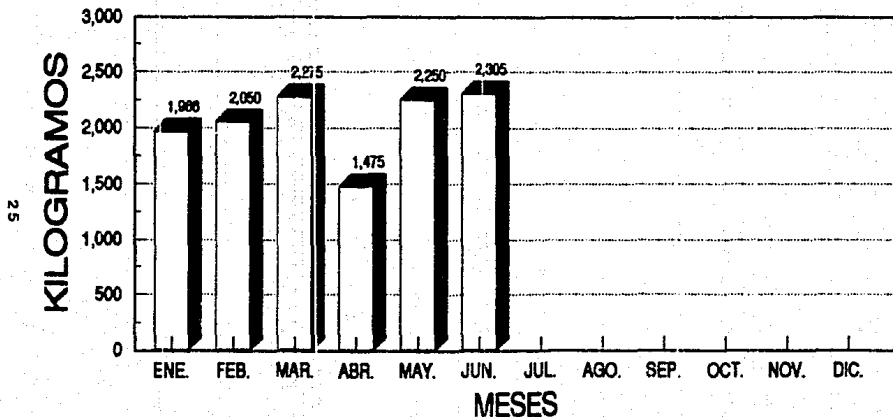
AÑO 1991

FIG. 3.0.

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CONSUMOS MENSUALES DE HIDROQUINONA



HQ.

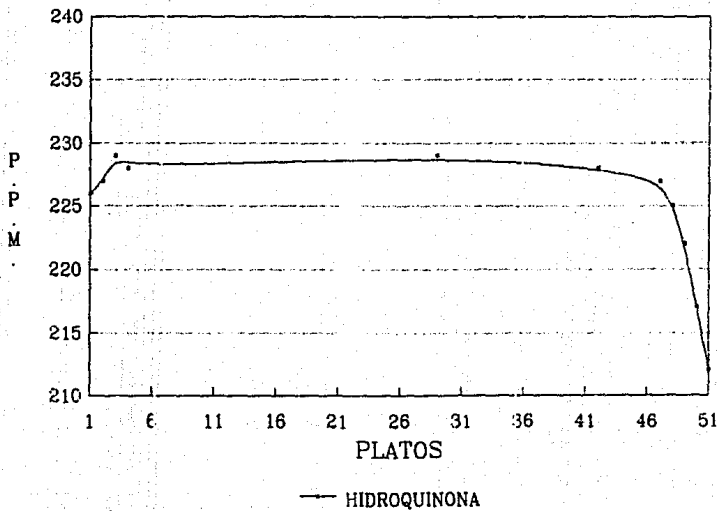
AÑO 1982

FIG. 3.0.

# PERFILES DE HIDROQUINONA EN LAS COLUMNAS

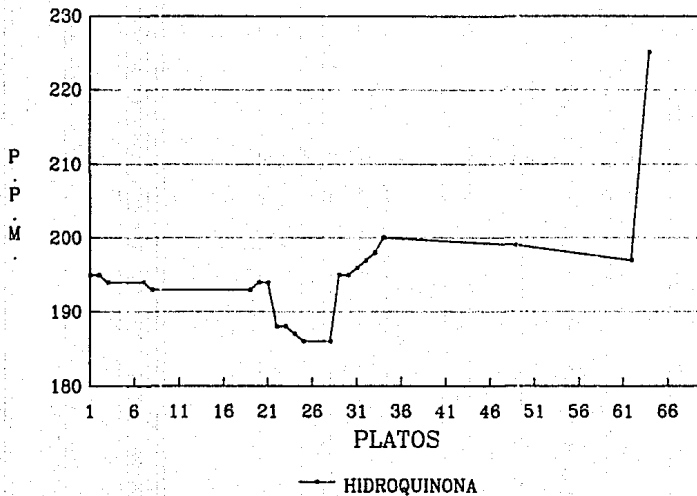
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
PERFIL DE HIDROQUINONA EN ADA-103

FIGURA 3.1



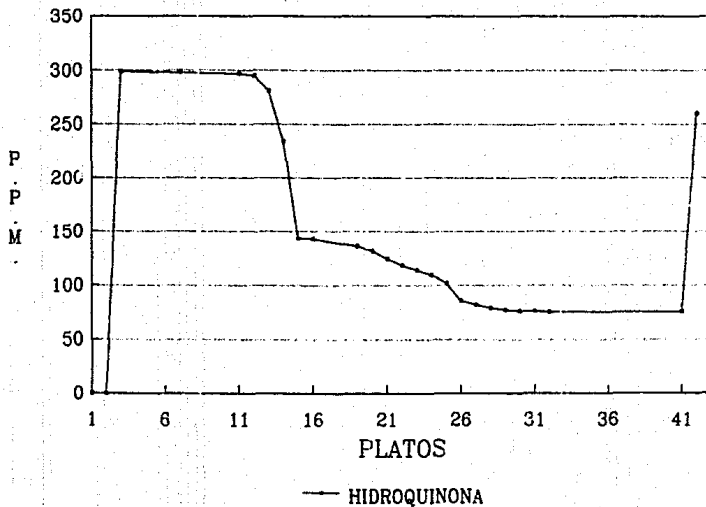
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
PERFIL DE HIDROQUINONA EN ADA-104

FIGURA 3.2



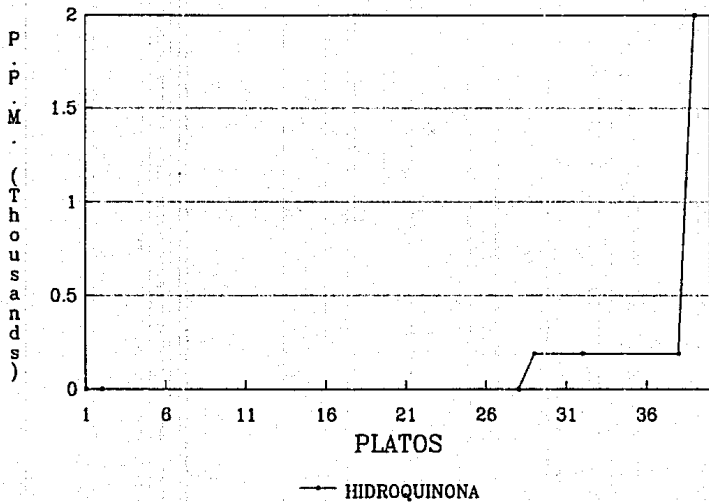
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
PERFIL DE HIDROQUINONA EN ADA-108

FIGURA 3.3



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
PERFIL DE HIDROQUINONA EN ADA-107

FIGURA 3.4





## **FIGURA 3.5**

**BALANCE DE HIDROQUINONA**

**PARA EL CASO DISEÑO**

# BALANCE DE HIDROQUINONA

( CASO DISEÑO )

HIDROQUINONA  
A AEA-139  
1.1 k/h

HIDROQUINONA  
A AFA-111  
1.1 k/h

HIDROQUINONA  
A ADA-106  
1.1 k/h

PLANTA DE ACRILONITRILLO

HIDROQUINONA  
A ADA-101  
FONDOS DE  
ADA-104  
(13)  
3.2935 k/h

HIDROQUINONA  
A ADA-101  
FONDOS DE  
AFA-116  
(27)  
0.0935 k/h

HIDROQUINONA  
A ADA-104  
FONDOS DE  
ADA-107  
(332)  
1.8706 k/h

## **FIGURA 3.6**

**BALANCE DE HIDROQUINONA**

**CUANDO NO EXISTE**

**RECIRCULACION A ADA-104**

# BALANCE DE HIDROQUINONA

( SIN RECIRCULACION A ADA-184 )

HIDROQUINONA  
A AEA-139  
1.1 k/h

HIDROQUINONA  
A AFA-111  
1.1 k/h

HIDROQUINONA  
A ADA-106  
1.1 k/h

PLANTA DE ACRILONITRILO

HIDROQUINONA  
A ADA-101  
FONDOS DE  
ADA-104  
(18)  
1.3279 k/h

HIDROQUINONA  
A ADA-101  
FONDOS DE  
ADA-116  
(27)  
0.0935 k/h

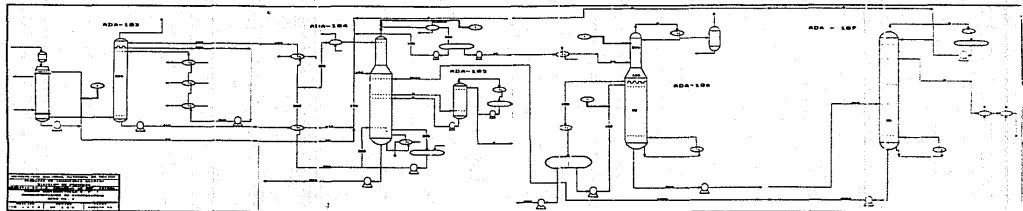
HIDROQUINONA  
A ADA-104  
FONDOS DE  
ADA-107  
(332)  
1.0706 k/h

## **FIGURA 3.7**

**DIAGRAMA CON LAS CONCENTRACIONES**

**DE HIDROQUINONA EN LAS CORRIENTES**

**PARA EL CASO DISEÑO**



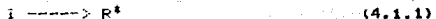
4

ANALISIS DE LA  
FORMACION DE  
POLIMERO EN LA  
PLANTA

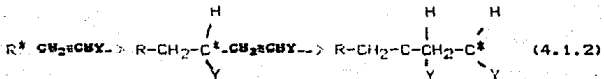
37

#### 4.1 MECANISMOS DE POLIMERIZACION

La cadena de polimerización es iniciada por una especie reactiva  $R^*$  producida a partir de un compuesto denominado iniciador I



Las especies reactivas que pueden ser de radical libre, catión o anión, se agregan a una molécula de monómero abriendo la unión  $\pi$  para formar un nuevo radical central, catión o anión según sea el caso. El proceso es repetido tantas veces como moléculas de monómero haya y agregadas continuamente en el centro reactivo.



El crecimiento del polímero se termina en un punto por la destrucción del centro reactivo, o por una reacción apropiada dependiendo del tipo de centro reactivo y de las condiciones particulares de la reacción.

#### NATURALEZA DE LA POLIMERIZACION

Un radical central aniónico o catiónico, una vez producido adhiere muchas unidades de monómero en una reacción en cadena y crece rápidamente a un gran tamaño. La concentración del monómero decrece a través del curso de la reacción en tanto el número de las altas moléculas se incrementa. El peso molecular del polímero



está relativamente inalterado durante la polimerización, aunque el porcentaje total de la conversión de monómero a polímero se incrementa con el tiempo de reacción.

La situación es bastante diferente para un paso de polimerización, el monómero va desapareciendo formando dímeros, trimeros, tetrameros etc. y el peso molecular se incrementa a través del curso de la reacción y no se obtiene un polímero de mayor peso molecular hasta el final de la polimerización.

Se necesitan tiempos muy altos de reacción tanto para el alto porcentaje de la conversión, como para los altos pesos moleculares.

Si un monómero en particular puede ser convertido a un polímero, depende de las condiciones tanto termodinámicas como cinéticas. La polimerización será imposible bajo cualquiera y todas las condiciones de reacción si no pasa la prueba de factibilidad termodinámica. La polimerización sólo es posible si la diferencia de la energía libre  $\Delta G$  entre el monómero y el polímero es negativa, sin embargo, un  $\Delta G$  negativo no significa que la polimerización será observada bajo una serie particular de condiciones de reacción (por ejemplo, tipo de iniciación, temperatura, etc.) La habilidad de llevar a cabo una polimerización factible termodinámica depende de su factibilidad cinética si el proceso procede con un índice razonable bajo una serie de condiciones de reacción propuesta. Así, mientras la polimerización de una amplia variedad de monómeros no saturados es termodinamicamente factible, se requieren a menudo condiciones muy específicas de reacción, para obtener factibilidad cinética y así realizar una polimerización particular.

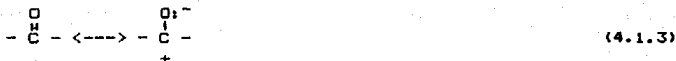
Aunque los radicales iniciadores, catiónicos o aniónicos son usados en las cadenas de polimerización, no pueden ser usados indistintamente.

crimadamente, ya que los tres tipos de iniciación no funcionan para todos los monómeros. Los monómeros muestran diferentes grados de selectividad respecto al centro reactivo que causara su -- polimerización. La mayoría de los monómeros sufrirán la polimerización con un iniciador, aunque en índices diversos. Sin embargo, los monómeros muestran una alta selectividad hacia los iniciadores iónicos. Algunos monómeros no pueden polimerizarse con iniciadores catiónicos, mientras que otros no pueden polimerizarse con iniciadores aniónicos. La variedad de comportamientos se pueden ver en la tabla 4.1.1. Los tipos de iniciación que pueden -- conducir a la polimerización de varios monómeros a polímeros de -- mayor peso molecular se indican. Así, aunque la polimerización de todos los monómeros en la tabla 4.1.1 es termodinámicamente factible, la factibilidad cinética es lograda en muchos casos sólo -- con un tipo específico de iniciación.

TABLA No. 4.1.1 MONOMEROS INSATURADOS CAUSANTES DE LA POLIMERIZACION EN CADENA

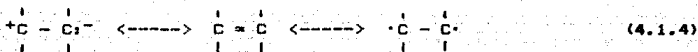
Monomers	Type of Initiation		
	Radical	Cationic	Anionic
Ethylene	+	-	+
1-Alkyl olefins ( $\alpha$ -olefins)	-	+	-
i, i-Dialkyl olefins	-	+	-
1,3-Dienes	+	+	+
Styrene, $\alpha$ -methyl styrene	+	+	+
Halogenated olefins	+	-	-
Vinyl esters ( $\text{CH}_2=\text{CHOCOR}$ )	+	-	-
Acrylates, methacrylates	+	-	+
Acrylonitrile, methacrylonitrile	+	-	+
Acrylamide, methacrylamide	+	-	+
Vinyl ethers	-	+	-
N-Vinyl carbazole	+	+	-
N-Vinyl pyrrolidone	+	+	-
Aldehydes, ketones	-	+	+

La doble ligadura carbón-carbón en los vinil-monómeros, y la doble ligadura carbón-oxígeno en los aldeídos y cetonas son los dos tipos principales de uniones que sufren para formar la cadena de polimerización. La polimerización de la doble ligadura carbón-carbón es por mucho la más importante de los dos tipos de monómeros. El grupo carbonil no se inclina a la polimerización por radicales iniciadores debido a su naturaleza polarizada.



Los aldeídos y cetonas son polimerizados tanto por iniciadores aniónicos como catiónicos.

A diferencia de la unión carbonil, la doble ligadura carbón-carbón sufre la polimerización tanto por radicales iniciadores como iónicos. La diferencia surge debido a que la ligadura  $\pi$  de un vinil-monómero puede responder apropiadamente a la especie del iniciador por el rompimiento de ligadura, ya sea homolítica ó heterolítica.



Un amplio rango de dobles ligaduras carbón-carbón tienden a formar las cadenas de polimerización. La tabla 4.1.1, muestra monómeros con alquil, alquenil, aril, halógeno, alcoxi, ester, amida, nitrilo, y sustituyentes heterocíclicos sobre la doble ligadura alquenos.

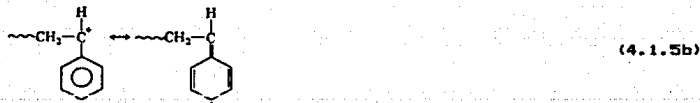
Si un vinil monómero se polimeriza por un radical iniciador aniónico o catiónico, depende de las propiedades inductivas y de resonancia de(l) sustituyente(s) presente(s). El efecto del sus-

tituyente se manifiesta por sí mismo por su alteración de densidad de la nube de electron en la doble ligadura y su habilidad a estabilizar el posible radical, anion o cation formado. Los sustituyentes de electro-donación tales como alcoxi, alqueni y -- fenil incrementan la densidad del electrón en la doble ligadura carbon-carbon y facilita su unión a las especies cationicas.

Más aún, estos sustituyentes estabilizan las especies de - propagación cationica por resonancia, por ejemplo, en la polimerización de los vinil-eteres,



El sustituyente alcoxi permite la delocalización de la carga positiva. Si el substituyente no estuviera presente ( por -- ejemplo, en el etileno), la carga positiva podría ser localizada en el solo atomo  $\alpha$ -carbón. La presencia del grupo alcoxi conduce a la estabilización del carbo-catión por la delocalización de la carga positiva sobre dos atomos --el carbón y el oxígeno. Efectos similares de delocalización ocurren con fenil, vinil y alquil -- sustituyentes, por ejemplo, la polimerización del estireno.



Así, Los monómeros tales como el isobutileno, estireno, metil vinil eter son polimerizados por la acción de iniciadores catio--

nicos. El efecto de los grupos alquil al facilitar la polimerización catiónica es debil, y son sólo los 1,1-dialquil alquenos que sufren la polimerización catiónica.

Los sustituyentes de remoción de electrones tales como ciano y carbonil (aldehído, cetona, ácido ó ester) facilitan el ataque de las especies aniónicas por el decrecimiento de la densidad del electrón en la doble ligadura.



Ellos estabilizan las especies aniónicas de propagación por resonancia, por ejemplo, la polimerización del acrilonitrilo.

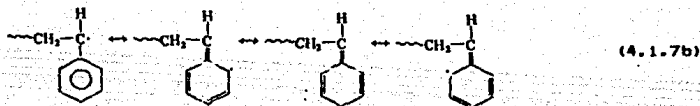


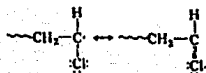
La estabilización del carboanión en propagación ocurre por la delocalización de la carga negativa sobre el  $\alpha$ -carbón y el nitrógeno del grupo nitrilo. Los sustituyentes alquenal y fenil, aunque remueven el electrón inductivamente, pueden estabilizar con resonancia a las especies aniónicas de propagación de la misma forma que un grupo ciano. Los monómeros tales como el estireno y el 1,3 butadieno pueden, por lo tanto, sufrir polimerización aniónica así como catiónica.

Los halógenos remueven a los electrones inductivamente y los empujan por resonancia, pero ambos efectos son relativamente debiles y ni la polimerización aniónica ni catiónica está aprecia-blemente facilitada por monómeros halogenados tales como el cloruro de vinilo.

Contrario a la alta selectividad mostrada en el polimerización catiónica y aniónica, los radicales iniciadores realizan la polimerización de casi cualquier doble ligadura carbón-carbón. Las especies radicales son neutrales y no tienen requerimientos estrictos para atacar la ligadura  $\pi$  ó para la estabilización de las especies de propagación radicales.

La estabilización de resonancia del radical de propagación ocurre con casi todos los sustituyentes, por ejemplo:



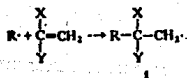


(4.1.7c)

Así, casi todos los sustituyentes son capaces de estabilizar al radical de propagación por la delocalización del radical sobre dos o más átomos.

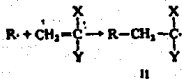
#### POSIBLES MODELOS DE PROPAGACION

Existen dos posibles puntos de colocación en monómeros mono-sustituidos ( X=H ) ó 1,1-disustituidos para cada radical de -- propagación sobre carbón 1,



(4.1.8)

ó carbón 2,

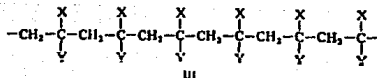


(4.1.9)

II

Así cada sucesiva adición de las moléculas del monómero al radical de propagación ocurre de la misma forma que en la ec.

4.1.9 u 4.1.8. el producto final del polimero tendrá un arreglo de unidades de monómero en el cual los sustituyentes están en - en átomos de carbón alternados :



III

Este tipo de arreglo (III) es usualmente referido como cabeza-a-cola. Una inversión de este modo de adición por la propagación - de la cadena de polimero alternativamente vía 4.1.9 y 8 podrían conducir a una estructura de polimero con una 1,2-colocación - es variadamente llamada cabeza-a-cabeza ó colocación H-H.

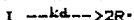
La colocación cabeza-a-cola H-T se podría esperar que fuera predominante de sobremanera, ya que las sucesivas propagaciones por la 4.1.9 están favorecidas en los campos estéricos y de resonancia. El radical de propagación ( radical II ) formado por - la colocación de un radical de carbón 2 es el más estable. El radical II puede ser estabilizado por los efectos de resonancia de X y Y sustituyentes. Los sustituyentes pueden estabilizar al radical I, ya que no están colocados al soporte de carbón del electrón no apareado. Más aún, el acercamiento ( y más tarde colocación ) de un radical de propagación en el carbón no sustituido ( carbón 2 ) de una molecula de monómero esta mucho menos estéricamente entorpecida comparada a la aproximación del carbón sustituido ( carbón 1 ). Una propagación que proceda con colocación --



predominantemente H-T es un proceso regioespecifico, esto es, una orientación (H-T) está favorecida sobre la otra (H-H).

### SECUENCIA DE EVENTOS

El radical de la cadena de polimerización es una reacción en cadena, consistente en una secuencia de tres pasos - *iniciación*, *propagación* y *terminación*. El paso de iniciación es considerado para involucrar dos reacciones. La primera es la producción de radicales libres por cualquiera de una serie de reacciones. El caso usual es la disociación homolítica ó especies de catalizadores I para dar un par de radicales R<sup>•</sup>



donde  $k_d$  es la constante de disociación. La segunda parte de la iniciación involucra la adición de este radical a la primera molécula de monómero para producir la especie de iniciación de cadena  $M_1^{\bullet}$ .



donde M representa una molécula de monomero y  $K_i$  es la constante para el paso de iniciación (4.1.11a) para la polimerización de  $CH_2 = CHY$ , la ec. 11a toma la forma:



(El radical R<sup>•</sup> es a menudo referido como un radical iniciador ó un radical primario).

La propagación consiste en el crecimiento de  $M_1$  por las sucesivas adiciones de grandes números (cientos y tal vez miles) - de moléculas de monómeros de acuerdo a 4.1.2. Cada adición crea un nuevo radical, el cual tiene la misma identidad que el previo, excepto que es una unidad de monómero mayor. Las sucesivas adiciones pueden ser representadas por:



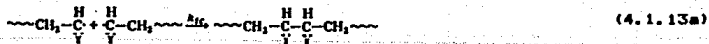
etc., etc.

ó en términos generales:



donde  $k_p$  es la constante de propagación. La propagación con el crecimiento de la cadena a proporciones de polímero mayores tiene lugar muy rápidamente. El valor  $k_p$  para la mayoría de los monómeros está en el rango de  $10^2 - 10^4$  litro/mol-seg. Este es un índice grande mucho más que aquellos usualmente encontrados en el paso de polimerización.

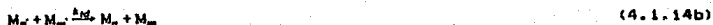
En el mismo punto, la cadena de polímero de propagación define el crecimiento y terminación. La terminación con la anulación de los centros del radical ocurre por reacción bimolecular entre radicales. Dos radicales reaccionan uno con otro por combinación (apareamiento).



o más raramente por desproporcionamiento, en el cual un radical - hidrogeno es *beta* a un centro radical que es transferido a otro - centro radical. Esto resulta en la formación de dos moleculas de polímero - una saturada y la otra no - saturada.



La terminación además puede ocurrir por una combinación de apareamiento y desproporcionamiento. Los dos diferentes modos de terminación pueden estar representados en terminos generales por:



donde  $k_{tc}$  y  $k_{td}$  son las constantes para la terminación por apareamiento y desproporcionamiento, respectivamente. Uno puede expresar además el paso de terminación por:



donde el modo particular de terminación no está especificado y

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (4.1.15)$$

El termino *polímero muerto* significa el cese del crecimiento para el radical de propagación. La reacción de propagación podría proceder indefinidamente hasta que todos los monomeros en un sistema de reacción fueran agotados sino fuera por la fuerte tendencia hacia la terminación. Los índices constantes típicos de terminación están en el rango de  $10^6 - 10^8$  litro/mol-seg ó ordenes

de magnitud mayores que los índices constantes de propagación. El valor mucho mayor de  $k_t$  ( si  $k_{tc}$  ó  $k_{td}$  ) comparado a  $k_p$  no previene la propagación, ya que las especies radicales están presentes en concentraciones muy bajas y debido a que el índice de polimerización es dependiente en sólo una mitad del poder  $k_t$ .

### TIPOS DE INICIADORES

La disociación térmica, homolítica de los iniciadores es el modo más ampliamente usado de generación de radicales para iniciar la polimerización - tanto para polimerizaciones comerciales como para estudios teóricos. Las polimerizaciones iniciadas de esta manera están a menudo referidas como polimerizaciones *térmicas iniciadas ó térmicas catalizadas*. La cantidad de diferentes tipos de compuestos que pueden ser usados como iniciadores - térmicos es bastante limitada. Uno está usualmente limitado a - compuestos con energías de disociación de ligadura en el rango - de 100 - 170 kJ/mol. Los compuestos con energías de disociación mayores ó menores se disociaran demasiado lenta ó demasiado rápidamente. Sólo unos cuantos casos de compuestos incluyendo aquellos con ligaduras O-O, S-S, N-O, poseen el rango deseado de energía de disociación. Sin embargo, son solamente los peróxidos los que encuentran usos extensos como fuentes radicales. Algunos tipos de peróxidos son ampliamente usados, estos son acilperóxidos, tales como el acetil y benzoil peróxidos.



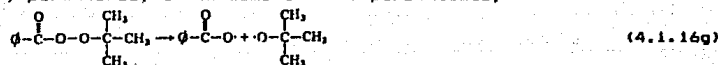
alquil peróxidos, tales como cumil t-butil peróxidos,



hidroperóxidos tales como t-butil y cumil hidroperóxidos,



y peresteres, tales como t-butil perbenzoato,



A un lado de otros peróxidos, la otra clase principal de compuestos usados frecuentemente como catalizadores son los azo compuestos. 2,2'Azobisisobutironitrilo (AIBN).



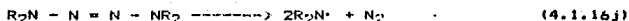
es por mucho el miembro más importante de esta clase de iniciadores, aunque otros azocompuestos son usados. La fácil disociación de los azo compuestos no es causada por la presencia de una ligadura debil como en el caso de los peróxidos. La ligadura C-N de -

energía de disociación es alta (-290 kJ/mol) pero la fuerza conductora para la homólisis es la formación de la molécula altamente estable de nitrógeno.

Entre otros iniciadores que han sido estudiados, disulfuros,



tetrazenos,



y  $N_2O_4$ ,



TABLA No. 4.1.2 VIDA MEDIA DE LOS INICIADORES

Iniciador	Half-Life at									
	50°C	60°C	70°C	85°C	100°C	115°C	130°C	145°C	155°C	175°C
Azobisisobutyronitrile	74 hr		4.8 hr		7.2 min					
Benzoyl peroxide			7.3 hr	1.4 hr	19.8 min					
Acetyl peroxide	158 hr		8.1 hr	1.1 hr						
Lauryl peroxide	47.7 hr	12.8 hr	3.5 hr	31 min						
t-Butyl peracetate				88 hr	12.5 hr	1.9 hr	18 min			
Cumyl peroxide						13 hr	1.7 hr	16.8 min		
t-Butyl peroxide					218 hr	34 hr	6.4 hr	1.38 hr		
t-Butyl hydroperoxide					338 hr				44.9 hr	4.81 hr

Los diversos iniciadores son usados a diferentes temperaturas dependiendo de sus índices de descomposición. La mayoría de los iniciadores son usados a temperaturas donde  $k_d$  es usualmente  $10^{-4}$  a  $10^{-6}$   $\text{seg}^{-1}$ . La gran utilidad de los peróxidos como una clase de iniciadores surge de la accesibilidad en la forma estable de muchos compuestos diferentes con una amplia variedad de temperaturas de uso. Las diferencias en los índices de descomposición de -

los diversos iniciadores estan relacionados a las diferencias en las estructuras de aquellos y en los radicales producidos.

Las diferencias en los indices de descomposición de los diversos iniciadores, puede ser convenientemente expresada en terminos de *iniciador de vida media*  $t_{1/2}$  definido como el tiempo para la concentración de I para disminuirlo a la mitad de su valor original. El indice del iniciador de desaparición para la ec. 4.1.10 es

$$\frac{-d[I]}{dt} = k_d [I] \quad (4.1.17)$$

integrando tenemos:

$$[I] = [I]_0 e^{-k_d t} \quad (4.1.18)$$

o

$$\log \frac{[I]_0}{[I]} = k_d t \quad (4.1.18a)$$

donde  $[I]_0$  es la concentración del iniciador al comienzo de la polimerización,  $t_{1/2}$  es obtenido como

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_d} \quad (4.1.19)$$

estableciendo que  $[I] = [I]_0/2$ . La tabla 4.1.2 en lista los iniciadores comunes a diversas temperaturas.

#### MODOS DE TERMINACION

El número promedio del grado de polimerización  $\bar{X}_n$ , definido como el número promedio de las moléculas de monomero contenidas en una molecula de polimero, está relacionado a la longitud de la cadena.

El número promedio del peso molecular de un polímero es dado

$$\text{por } M_n = M_0 X_n \quad (4.1.20)$$

dónde  $M_0$  es el peso molecular del monómero.

El modo de terminación esta experimentalmente determinado por la observación del número de fragmentos de iniciador por molecula de polímero. Esto requiere el análisis del peso molecular de una muestra de polímero, así como el número total de fragmentos de iniciador por molecula de polímero, mientras que por desproporcionamiento resulta en un fragmento de iniciador por molecula de polímero. Las fracciones de las cadenas de propagación,  $a$  y  $(1-a)$  respectivamente, que sufren la terminación por apareamiento y desproporcionamiento pueden estar relacionadas a  $b$ , el número promedio de los fragmentos de iniciador por molecula de polímero. Para un sistema de reacción compuesto de  $n$  cadenas de apareamiento de propagación resulta  $an$  iniciador ( fragmentos ) y  $an/2$  de moleculas del polímero, mientras que el desproporcionamiento resulta en  $(1-a)n$  moleculas de polímero. El número promedio de fragmentos de iniciación por molecula de polímero definido como los fragmentos de iniciador totales divididos por el número total de moleculas de polímero es dado como

$$b = \frac{an + (1-a)n}{an/2 + (1-a)n} = \frac{2}{2-a} \quad (4.1.21)$$

del cual las fracciones de apareamiento son obtenidas como

$$a = \frac{2b-2}{b} \quad (4.1.22a)$$

$$1-a = \frac{2-b}{b} \quad (4.1.22b)$$

Aunque los datos experientales no son adecuados para todos los monómeros, la mayoría de los polímeros radicales aparecen para terminar predominantemente o enteramente por apareamiento. El es-



tudin con radicales pequeños alifáticos predice claramente esta tendencia. Sin embargo, resultados diversos de desproporcionamiento son observados dependiendo del sistema de reacción. El desproporcionamiento se incrementa cuando el radical de propagación está estéricamente entorpecido ó tiene más  $\beta$  hidrógenos accesibles para transferir. Así, mientras el etilen metil acrilato y el acrilonitrilo sufren la terminación casi exclusivamente por apareamiento, el metil metacrilato sufre la terminación tanto por apareamiento como por desproporcionamiento. La temperatura incrementada eleva el resultado de desproporcionamiento con el efecto más significativo para los radicales estéricamente entorpecidos. El resultado del desproporcionamiento del metilmetacrilato se incrementa de 67 % a 25°C a 80 % a 80°C. Esto parece ser una tendencia hacia el desproporcionamiento para los radicales altamente reactivos, tales como el vinil acetato y las polimerizaciones del etileno. Sin embargo, el efecto es relativamente pequeño que el resultado del desproporcionamiento en estas dos polimerizaciones ha sido reportado mayor del 10 %.

#### EFFECTOS DE LA CADENA DE TRANSFERENCIA

En muchos sistemas de polimerización, el peso molecular del polímero es observado como menor del que se predijo en la base de los resultados experimentales de la terminación por apareamiento y desproporcionamiento. Este efecto se debe a la prematura terminación de un crecimiento de polímero por la transferencia de un hidrógeno u otro átomo o especie a el de algunos compuestos presentes en el sistema - el monómero, iniciador ó sol-

vente, según sea el caso. Estas reacciones de desplazamiento de radical, son llamadas reacciones de transferencia de cadena y pueden ser descritas como



donde XA puede ser monómero, iniciador, solvente, u otra sustancia, y X es el átomo o especie transferida. La cadena de transferencia al iniciador fue referida como un iniciador de descomposición inducido.

El índice de reacción de cadena de transferencia está dado por

$$R_{tr} = k_{tr}[M \cdot][XA] \quad (4.1.24)$$

donde  $k_{tr}$  es la constante de la cadena de transferencia. La cadena de transferencia resulta en la producción de un nuevo radical  $A \cdot$ , el cual entonces reinicia la polimerización.



La cadena de transferencia es una reacción de cadena de rompimiento; está resulta en un descenso en el tamaño de la cadena de polímero en propagación. La tabla 4.1.3, muestra las cuatro principales situaciones posibles que pueden ser encontradas. La reiniciación es rápida en los casos 1 y 2 y no se observa cambio en el índice de polimerización. El mismo número de moléculas de monómero son consumidas por unidad de tiempo con la formación de grandes números de moléculas de polímero de un tamaño muy pequeño. El crecimiento relativo de  $X_n$  depende de la magnitud de la constante de transferencia.

TABLA 4.1.3 EFECTO DE LA CADENA DE TRANSFERENCIA SOBRE  $R_p$  Y  $X_n$ 

Case	Relative Rate Constants for Transfer, Propagation, and Reinitiation.	Type of Effect	Effect on $R_p$	Effect on $\bar{X}_n$
1	$k_p \gg k_{tr}$ $k_a \approx k_p$	Normal chain transfer	None	Decrease
2	$k_p \ll k_{tr}$ $k_a \approx k_p$	Telomerization	None	Large decrease
3	$k_p \gg k_{tr}$ $k_a < k_p$	Retardation	Decrease	Decrease
4	$k_p \ll k_{tr}$ $k_a < k_p$	Degradative chain transfer	Large decrease	Large decrease

Cuando la constante de transferencia  $k_{tr}$  es mucho mayor que el de la propagación ( caso 2 ), el resultado es un polímero muy pequeño (  $X_n \sim 1-5$  ). Cuando la reiniciación es lenta en comparación con la propagación ( caso 3 y 4 ) uno observa un decrecimiento en  $R_p$  así como en  $X_n$ . La magnitud del descenso en  $R_p$  está determinado por los valores de  $k_p$  y  $k_{tr}$ .

La cadena de transferencia es importante en el sentido que puede alterar el peso molecular del polímero en una forma no deseada. Por otro lado, la cadena de transferencia controlada puede ser empleada para aventajar en el control del peso molecular a un nivel específico ( tabla No 4.1.3 ).

El grado de polimerización debe ser ahora redefinido como el índice de polimerización dividido entre la suma de los índices de todas las reacciones de cadena de rompimiento. Para el caso general de polimerización iniciada por la monólisis térmica de un catalizador y que envuelve la terminación por apareamiento y la cadena de transferencia a monomero iniciador, y el compuesto S ( referido como un agente de cadena de transferencia ), el grado del número promedio de polimerización sigue de la ec.4.1.24 como,

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{(R_i/2) + k_{tr,M}[M][M] + k_{tr,S}[M][S] + k_{tr,I}[M][I]} \quad (4.1.26)$$

El primer término en el denominador denota apareamiento y los otros tres denotan cadena de transferencia por monómero, agente de cadena de transferencia e iniciador respectivamente. Una constante C de cadena de transferencia para una sustancia está definida como la proporción de la constante del índice  $k_{tr}$  para la cadena de transferencia de un radical de propagación con una sustancia, al índice constante  $k_p$  para la propagación del radical. Las constantes de la cadena de transferencia para monómero, agente de cadena de transferencia, e iniciador, están dadas por

$$C_M = \frac{k_{tr,M}}{k_p} \quad C_S = \frac{k_{tr,S}}{k_p} \quad C_I = \frac{k_{tr,I}}{k_p} \quad (4.1.27)$$

Combinando las ecuaciones 4.1.26 y 4.1.27 tenemos

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{k_t R_p^2}{k_p^2 k_d [M]^2} \quad (4.1.28)$$

la cual muestra el efecto cuantitativo en las diversas reacciones de transferencia en el grado del número promedio de polimerización.

#### CONSTANTES DE TRANSFERENCIA DE MONOMERO

Los valores de  $C_M$  y  $C_I$  en la polimerización peróxido de benzilo del estireno, se ha encontrado que son 0.00006 y 0.055, respectivamente. La cantidad de cadena de transferencia al monomero al que ocurre, es insignificante en esta polimerización. La constante de transferencia para el peróxido de benzilo es apreciable

y la cadena de transferencia con el iniciador se vuelve más importante, en tanto la concentración del iniciador se incrementa. Estos efectos se muestran en la figura 4.1.1 donde las contribuciones de varias fuentes de fin de cadena están indicadas. La curva más alta muestra el número total de moléculas de polímero por  $10^3$  unidades de monómero de estireno. La diferencia entre las curvas sucesivas da el número de moléculas de polímero terminadas por apareamiento.

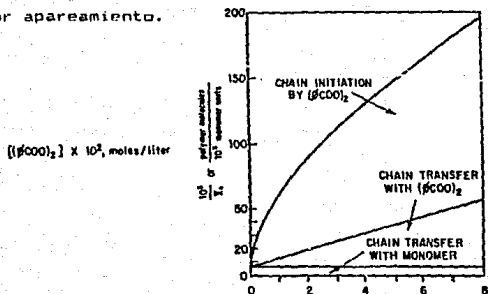


FIG. 4.11

La cadena de transferencia de monómero en sus constantes, son generalmente pequeñas para la mayoría de los monómeros estando en un rango de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  ( tabla 4.1.4 ). La cadena de transferencia a monómeros coloca en el límite superior al peso molecular de polímero que puede ser obtenido, asumiendo la ausencia de todas las otras reacciones de transferencia. Sin embargo, la transferencia al monómero no previene la síntesis de los polímeros de suficiente peso molecular para ser de importancia práctica.  $C_M$  es generalmente bajo, debido a que la reacción

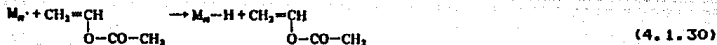


involucra el rompimiento de la fuerte ligadura vinil C-H.

TABLA 4.1.4 COSTANTES DE TRANSFERENCIA DE CADENA DE MONOMEROS

Monomer	$C_M \times 10^4$
Acrylamide	0.6, 0.12 <sup>b</sup>
Acrylonitrile	0.26-0.3
Ethylene	0.4-4.2
Methyl acrylate	0.036-0.325
Methyl methacrylate	0.07-0.25
Styrene	0.30-0.60
Vinyl acetate	1.75-2.8
Vinyl chloride	10.8-16

Las mayores constantes de transferencia de monómero son generalmente observadas cuando los radicales de propagación tienen re actividades muy altas, por ejemplo etileno, vinil acetato, cloruro de vinilo. La cadena de transferencia al monómero para el vinil acetato ha sido generalmente atribuida para transferencia del -- grupo metil acetoxil:



#### CONSTANTES DE TRANSFERENCIA DE INICIADOR

Diferentes iniciadores tienen distintas constantes de trans--

ferencia ( tabla No. 4.1.5 )

TABLA 4.1.5 CONSTANTES DE TRANSFERENCIA DE INICIADOR

Initiator	$C_1$ for Polymerization of		
	Styrene	Methyl Methacrylate	Acrylamide
2,2'-Azobisisobutyronitrile <sup>a</sup>	0.091-0.14	0.02	--
t-Butyl peroxide	0.00076-0.00092	--	--
Cumyl peroxide (50°C)	0.01	--	--
Lauroyl peroxide (70°C)	0.024	--	--
Benzoyl peroxide	0.048-0.10	0.02	--
t-Butyl hydroperoxide	0.035	--	--
Cumyl hydroperoxide	0.063	0.33	--
Persulfate (40°C) <sup>d</sup>	--	--	0.0026

Más aun, el valor de  $C_1$  para un iniciador particular varia con la reactividad del radical de propagación. Así, existe una diferencia quintuple en  $C_1$  para el peróxido de cumil hacia el radical ( metilmetacrilato ).

Los azonitrilos han sido generalmente considerados como los iniciadores más limpios en el sentido, de estar desprovistos de transferencia, pero recientemente se indica que esto no es verdad, la transferencia con azonitrilos probablemente ocurre por la reacción de desplazamiento

(4.1.31)

Muchos peróxidos tienen constantes de transferencia de cadena significativas. Los peróxidos dialquil y diacil sufren la transferencia por

(4.1.32)

donde R = alquil ó acil. Los acil peroxidos tienen mayores constantes de transferencia que los alquil peroxidos debido a la debil ligadura O-O del primero. Los hidroperoxidos son usualmente los agentes de transferencia mas fuertes entre los iniciadores. Probablemente la transferencia involucre abstraccion del átomo de hidrógeno



El efecto típico de la cadena de transferencia de iniciador puede ser visto en la figura No.4.1.2

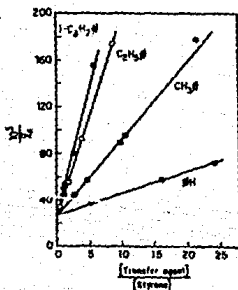


FIG. 4.12

Fig. 3-11 The effect of various chain transfer agents on the degree of polymerization of styrene at 100°C. After [136] (by permission of American Chemical Society, Washington, D.C.).



El decrecimiento en el tamaño del polímero debido a la cadena de transferencia al iniciador es mucho menor que el indicado de los valores  $C_I$ , ya que es la cantidad  $C_I[I]/[M]$ , la cual efectúa  $X_n$  por la ecuación

$$\frac{1}{X_n} = \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} \quad (4.1.34)$$

Las concentraciones del iniciador son bastante bajas ( $10^{-4}$  -  $10^{-2}$  M) en la polimerización, y la proporción  $[I]/[M]$  está típicamente en el rango  $10^{-8}$  -  $10^{-5}$ .

## CARACTERISTICAS ENERGETICAS

## ENERGIA DE ACTIVACION Y FACTOR DE FRECUENCIA

El efecto de la temperatura en el índice y grado de polimerización es de primera importancia al determinar la forma de realizar una polimerización. El incremento de la temperatura de la reacción usualmente incrementa el índice de polimerización y disminuye el peso molecular del polímero. La fig 4.1.3 muestra este efecto para la polimerización térmica autoiniciada del estireno.

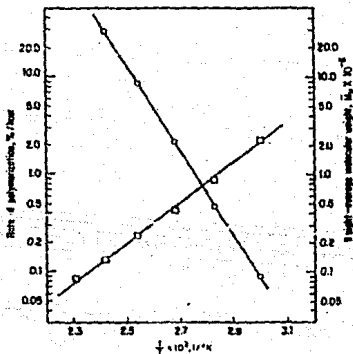


FIG. 4.13

Sin embargo, el efecto cuantitativo de la temperatura es complejo ya que  $R_p$  y  $X_n$  dependen de una combinación de tres índices constantes  $k_p$ ,  $k_d$  y  $k_t$ . Cada una de estas constantes por iniciación, propagación y terminación puede ser expresada por una relación tipo Arrhenius.

$$k = Ae^{-E/RT}$$

o

$$\ln k = \ln A - E/RT$$

donde A es el factor de frecuencia de colisión, E la energía de activación de Arrhenius y T la temperatura en kelvin. Una gráfica de  $\ln k$  vs.  $1/T$  permiten la determinación de ambos E y A. Los valores de  $E_p$ , la energía de activación para la propagación, y  $E_t$ , la energía de activación para la terminación, para algunos monómeros se muestra en la tabla No. 4.1.6

TABLA No. 4.1.6 PARAMETROS DE REACCION DE ALGUNOS MONOMEROS

Monomer	$k_p \times 10^{-3}$	$E_p$	$A_p \times 10^{-7}$	$k_t \times 10^{-7}$	$E_t$	$A_t \times 10^{-9}$
Vinyl chloride (50°C)	11.0	16	0.33	210	17.6	600
Tetrafluoroethylene (83°C)	9.10	17.4	-	-	-	-
Vinyl acetate	2.30	12	3.2	2.2	21.2	3.7
Acrylonitrile	1.96	16.2	-	7.8	15.5	-
Methyl acrylate	2.09	29.7	10	0.95	22.2	15
Methyl methacrylate	0.515	26.4	0.087	2.55	11.9	0.11
2-Vinylpyridine	0.186	33	-	3.3	21	-
Styrene	0.165	26	0.45	6.0	8.0	0.058
Ethylene	0.242	18.4	-	54.0	1.3	-
1,3-Butadiene	0.100	24.3	12	-	-	-

Es interesante notar las variaciones en los valores  $A_p$ , el factor de frecuencia para la propagación, son mucho mayores que aquellos en  $E_p$  - indicando que los efectos estéricos son probablemente el factor más importante en determinar el valor absoluto de  $k_p$ . Así, mientras más entorpecidos los monómeros, tienen menores valores  $k_p$  y  $A_p$  que los menos entorpecidos. Los valores  $A_p$  son en general mucho menores que el valor del factor de frecuencia ( $10^{11} - 10^{13}$ ) para la reacción bimolecular - probablemente debido al largo decrecimiento en la entropía en la polimerización. Las variaciones de los valores de  $A_p$ , generalmente sigue la misma línea de los valores de  $k_p$ , aunque generalmente son mayores.

#### INDICE DE POLIMERIZACION

Conidere la energía de activación para varias polimerizaciones. Para una polimerización iniciada por la descomposición térmica de un iniciador, el índice de polimerización depende de la proporción de las tres constantes  $k_p$  ( $k_d / k_t$ )<sup>1/2</sup> de acuerdo a la ec.

$$R_p = k_p [M] \left( \frac{k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (4.1.35)$$

La dependencia de la temperatura es esta relación, obtenida por la combinación de tres ecuaciones separadas tipo Arrhenius, está dada por

$$\ln \left[ k_p \left( \frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} \right] = \ln \left[ A_p \left( \frac{A_d}{A_t} \right)^{1/2} \right] - \frac{[E_p + (E_d/2) - (E_t/2)]}{RT} \quad (4.1.36)$$

El compuesto ó la energía global de activación para el indi-

ce de polimerización  $E_p$  es  $[E_p + (E_d/2) - (E_t/2)]$ , ya que  $R_p$  está dado por la ec. 4.1.35, uno puede escribir la ec. 4.1.36 como

$$\ln R_p = \ln \left[ A_p \left( \frac{A_d}{A_t} \right)^{1/2} \right] + \ln \left[ (f[I])^{1/2} [M] \right] - \frac{E_R}{RT} \quad (4.1.37)$$

$E_R$  y  $A_p \left( \frac{A_d}{A_t} \right)^{1/2}$  pueden ser entonces ser obtenidos de la intersección de la curva de una gráfica de  $\ln R_p$  vs.  $1/T$ .

$E_d$ , la energía de activación para la descomposición del iniciador, está en el rango de 120 a 150 kJ/mol para la mayoría de los iniciadores comúnmente usados. (tabla No. 4.1.7)

TABLA No. 4.1.7 DESCOMPOSICION TERMICA DE LOS INICIADORES

Initiator	$k_d \times 10^4$	T(°C)	$E_d$
2,2'-Azobisisobutyronitrile	0.845	60	123.4
Acetyl peroxide	2.39	70	136.0
Benzoyl peroxide	5.50	85	124.3
Cumyl peroxide	1.56	115	170.3
t-Butyl peroxide	3.00	130	146.9
t-Butyl hydroperoxide	0.429	155	170.7

Los valores  $E_p$  y  $E_t$  para la mayoría de los monómeros están en los rangos de 20 a 40 kJ/mol y 8 a 20 kJ/mol, respectivamente. La energía global de activación  $E_R$  para la mayoría de las polimerizaciones iniciadas por descomposición térmica del iniciador es aproximadamente de 80 a 90 kJ/mol. Esto corresponde a dos ó tres veces multiplicado el incremento del índice para 10°C incremento de la temperatura. La situación es distinta para otros modos de iniciación. Así, la iniciación redox (por ejemplo,  $Fe^{2+}$  con tiosulfato

o hidroperóxido de cumeno) se ha dicho que tiene lugar a temperaturas menores, comparada con la polimerización térmica. La iniciación redox tendrá un valor  $E_p$  de sólo 40 a 60 kJ/mol o aproximadamente 80 kJ/mol menos que para la iniciación térmica. Esto -- conduce a un  $E_p$  para la polimerización redox de aproximadamente -- 40 kJ/mol --ó la mitad del valor para los iniciadores no redox.

Para una polimerización puramente fotoquímica, el paso de -- iniciación es independiente de la temperatura ( $E_p = 0$ ), ya que la energía para la descomposición del iniciador está suplida por la luz. La energía global de activación para la polimerización es de entonces de tan sólo 20 kJ/mol. La iniciación y las energías -- globales de activación para una polimerización térmica puramente auto-iniciada, son aproximadamente las mismas que para la iniciación por descomposición térmica de un iniciador. Para la polimerización térmica auto-iniciada del estireno, la energía de activación para la iniciación es 121 kJ/mol y  $E_p$  es 86 kJ/mol. Sin -- embargo, las polimerizaciones puramente térmicas proceden a índices muy lentos debido a la baja probabilidad del proceso de -- iniciación dado por los valores muy bajos ( $10^4$ - $10^6$ ) del factor de frecuencia.

## TERMODINÁMICA DE LA POLIMERIZACIÓN

Las características termodinámicas ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$ ) de polimerización son importantes para entender el efecto de la estructura del monómero en la polimerización. Más aun, el conocimiento del --  $\Delta H$  permiten mantener la  $R_p$  deseada, así como  $X_n$  por medio del control apropiado del proceso. Los  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  para la polimeriza--

ción son las diferencias en *energía libre, entalpía y entropía*, respectivamente entre una mol de monómero y una mol de unidades repetidas en el producto de polímero. Las propiedades termodinámicas de la polimerización se relacionan sólo con el paso de propagación, ya que la polimerización consiste en actos solo de iniciación y terminación y un gran número de pasos de propagación.

Las polimerizaciones de los alquenos, son exotérmicas ( $\Delta H$  -- negativo) y exentrópicos ( $\Delta S$  negativo). La naturaleza exotérmica de la polimerización, surge porque el proceso incluye la -- conversión exotérmica de ligaduras  $\pi$  en moléculas de monómero en  $\sigma$ -ligaduras en el polímero. El  $\Delta S$  negativo para la polimerización surge del decrecimiento de los grados de libertad para el polímero relacionado al monómero. Así, la polimerización es favorable desde el punto de vista de la entalpía pero desfavorable desde el punto de vista de la entropía.

TABLA No. 4.1.8 ENTALPIAS Y ENTROPIAS DE POLIMERIZACION A 25°C

Monomer	$-\Delta H$	$-\Delta S$
Ethylene <sup>c</sup>	93	155
Propene	84	116
1-Butene	83.5	113
Isobutene	48	121
1,3-Butadiene	73	89
Isoprene	75	101
Styrene	73	104
$\alpha$ -Methylstyrene	35	110
Vinyl chloride	72	-
Vinylidene chloride	73	89
Tetrafluoroethylene	163	112
Acrylic acid	67	-
Acrylonitrile	76.5	109
Maleic anhydride	59	-
Vinyl acetate	88	110
Methyl acrylate	78	-
Methyl methacrylate	56	117

La tabla 4.1.8, muestra el amplio rango de valores  $\Delta H$  para varios monómeros. Los valores  $\Delta S$  caen en el rango más angosto. Los métodos de evaluación de  $\Delta S$  y  $\Delta H$  han sido revisados. Esto incluye métodos de medición calorimétricos directos de  $\Delta H$  para la polimerización, determinados por la diferencia entre los calores de combustión del monómero y el polímero, y las mediciones de la constante de equilibrio para la polimerización. La termodinámica global de la polimerización de los alquenos es bastante favorable. El valor de  $\Delta G$  está dado por

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.1.38)$$

y es negativo ya que el término  $T\Delta S$  está sobre pesado por el término negativo  $\Delta H$ . Los datos en la tabla 4.1.8 claramente muestran la factibilidad general termodinámica de cualquiera de los monómeros, varía dependiendo de los sustituyentes presentes en el monómero,  $\Delta G$  es negativo en todos los casos y la polimerización está favorecida. Sin embargo, la factibilidad termodinámica no indica las condiciones experimentales que puedan requerirse para llevar a cabo la polimerización. Así, la tabla 4.1.1 mostró que la factibilidad cinética de la polimerización varía considerablemente de un monómero a otro en términos de si la iniciación radical cationica ó aniónica pueden ser usadas para la reacción. En algunas instancias las polimerizaciones termodinamicamente posibles pueden requerir sistemas de catalizadores muy específicos. Este es el caso en las  $\alpha$  olefinas las cuales no pueden ser polimerizadas a polímeros moleculares altos por ninguno de los radicales convencionales o iniciadores iónicos. La polimerización de estos monómeros no fue llevada a cabo hasta el descubrimiento de Ziegler-Natta.



## EFECTO DE LA ESTRUCTURA DEL MONÓMERO

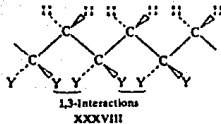
Concidera el efecto de la estructura del monómero en la entalpia de polimerización. Los valores  $\Delta H$  para el etileno, propano, y 1-butano están muy cerca a la diferencia (82 -90 kJ/mol) entre las energías de ligadura  $\pi$  en un alqueno y la ligadura  $\sigma$  en un alcano. Los valores  $\Delta H$  para los otros monómeros varían considerablemente. La variación en  $\Delta H$  para los etilenos sustituidos - de manera diferente surgen de cualquiera de los efectos siguientes:

- 1.- Diferencias en la estabilización de resonancia del monómero y del polímero debidas a las diferencias en la conjugación o hiperconjugación.
- 2.- Diferencias en la tendencia estérica en el monómero y el polímero que surgen del ángulo de deformación, estiramiento de las ligaduras o interacciones entre los átomos no ligados.
- 3.- Diferencias en las ligaduras del hidrógeno o interacciones bipolares en el monómero y el polímero.

Muchos substituyentes estabilizan al monómero pero no tienen efecto apreciable en la estabilidad del polímero; ya que la resonancia no es posible más que con el primero. El efecto neto es descender la exotermicidad de la polimerización. La conjugación  $C=C$  con los substituyentes tales como el anillo de benceno ( $\alpha$ -estireno y  $\alpha$ -metil estireno) o alquenos doble ligadura (butadieno), la unión carbonil (ácido acrílico, metil acrilato, metil metacrilato), y el grupo nitrilo (acrilonitrilo) similarmente conducen a la estabilización del monómero y hacen decrecer las entalpias de la polimerización. Cuando el substituyente está pobremente conjugado como un vinil acetato, el  $\Delta H$  está cerca al --

valor del etileno.

El efecto de 1,1 disustitución se manifiesta a si mismo por el descenso de los valores  $\Delta H$ . Esta es una consecuencia de la -- tendencia estérica en el polímero debido a las interacciones entre los sustituyentes en los átomos alternantes de carbono de la cadena de polímero.



En la figura XXXVIII la principal cadena de polímero está -- dibujada con los sustituyentes H y Y colocados arriba y abajo. -- Las líneas triangulares y punteadas indican los sustituyentes -- arriba y abajo de este plano respectivamente. Tales interacciones -- están referidas como 1,3 - interacciones y son responsables de la -- disminución de los valores  $\Delta H$  en los monómeros, tales como isobu- -- tileno,  $\alpha$ - metil estireno y metil metacrilato. El efecto en el  $\alpha$ - -- metil estireno es especialmente significativo. El valor  $\Delta H$  de -35 -- kJ/mol es esencialmente el menor calor de polimerización de --- cualquier monómero.

Un factor contribuyente en la disminución del  $\Delta H$  en algunos -- casos es el decrecimiento en la ligadura del hidrógeno o las in- -- teracciones bipolares en la polimerización. Los monómeros tales -- como el ácido acrílico y la acilamida están significativamente -- estabilizados por fuertes enlaces intermoleculares. Los enlaces -- intermoleculares no son tan importantes en el polímero ya que sus -- restricciones estéricas previenen los lineamientos requeridos de -- los sustituyentes.

El valor  $\Delta H$  para el cloruro de vinilo es menor en relación -- al etileno debido al incremento de la tendencia estérica en el --

polímero y la estabilización de resonancia, incrementada del monómero.

Mientras que los valores  $\Delta H$  varían sobre un amplio rango para los distintos monómeros, los valores  $\Delta S$  son menos sensitivos a la estructura del monómero que esta siendo relativamente constante dentro del rango de 100 a 120 J/°K-mol. La contribución  $-T\Delta S$  a la  $\Delta G$  polimerización será pequeña como se indicó y variará solo dentro de un angosto rango. Así, la variación en el término  $-T\Delta S$  a 50 °C para todos los monómeros esta en el rango de 30 a 40 kJ/mol. Los cambios entropicos que ocurren dentro de la polimerización han sido analizados en diversos monómeros. La  $\Delta S$  de la polimerización surge primero de la pérdida transicional del monómero. Las pérdidas en las pérdidas rotacionales y vibracionales del monómero estan esencialmente balanceadas por ganancias en las entropías rotacionales y vibracionales del polímero. Así,  $-\Delta S$  para polimerización es esencialmente la entropía transicional del monómero, la cual es relativamente sencilla, e insensitiva a la estructura del monómero.

#### EQUILIBRIOS DE POLIMERIZACION - DESPOLIMERIZACION

Para la mayoría de las cadenas de polimerización existe una temperatura a la cual la reacción se vuelve reversible, esto es, en el paso de propagación (ec. 4.1.12), debería ser escrito como una reacción de equilibrio,



donde  $k_{dp}$  es el índice constante para la acción inversa-despolimerización o despropagación. El efecto global de la temperatura

en la polimerización es completo debido a la presencia a este equilibrio de propagación - despropagación. Cuando la temperatura es inicialmente incrementada para la polimerización de un monómero, el índice de polimerización se incrementa en tanto  $k_p$  se incrementa. Sin embargo, a mayores temperaturas la constante de despropagación  $k_{dp}$ , el cual era inicialmente cero, se incrementa y se vuelve significativa con el aumento de la temperatura. Finalmente, una temperatura - temperatura tope  $T_c$  - es alcanzada - en la cual la propagación y despropagación en sus índices son iguales. Estos efectos se muestran en la fig.4.1.4, para el estireno. En la temperatura tope  $T_c$  el índice neto de producción del - polímero es cero.

La posición de equilibrio para el monómero-polímero en la ec 4.1.39 será dependiente de la temperatura con el incremento de la misma, resultando en un salto hacia la izquierda, ya que la reacción posterior es exotérmica. La reacción isotérmica

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (4.1.40)$$

es aplicable a un análisis de equilibrio polimerización-despolimerización.  $\Delta G^\circ$  es el  $\Delta$  de la polimerización para el monómero y el polímero en estado estándar apropiado. El estado estándar para el monómero a menudo es tomado como el líquido puro o una su-

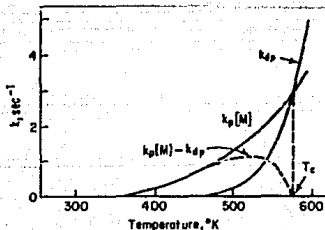


FIG. 4.14

lución 1 M. El estado estándar para el polímero es usualmente - el sólido amorfo o el polímero ligeramente cristalino o una solución que es 1M en la unidad repetida del polímero. Para una situación de equilibrio  $\Delta G = 0$  por definición y la ec 4.0 puede ser combinada por ec 4.1.38 para dar:

$$\Delta G^{\circ} - \Delta G^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = -RT \ln K \quad (4.1.41)$$

La constante de equilibrio está definida por  $k_p/k_{dp}$  o más conveniente por:

$$K = \frac{[M_n]_c}{[M_n][M]} = \frac{1}{[M]} \quad (4.1.42)$$

La combinación de la ecuación 4.1.41 y 4.1.42 da

$$T_c = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ} + R \ln [M]_c} \quad (4.1.43a)$$

o

$$\ln [M]_c = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT_c} - \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (4.1.43b)$$

La ec. 4.1.43 muestra la concentración del monómero en equilibrio  $[M]_c$  como una función de la reacción o temperatura tope  $T_c$ . Ya que  $\Delta H^{\circ}$  es una cantidad negativa, la concentración del monómero en equilibrio con el polímero se incrementa con el aumento de la temperatura, esto es, la gráfica de  $\ln [M]_c$  vs.  $1/T$ , es lineal con una curva negativa de  $\Delta H^{\circ}/R$  y una intersección de  $-\Delta S^{\circ}/R$ . Esto quiere decir que hay una serie de las temperaturas tope correspondientes a las distintas concentraciones de equilibrio del monómero. Para cualquier solución de concentración del monómero  $[M]_c$  hay una temperatura  $T_c$  a la cual la polimerización no ocurre. ( Para cada  $[M]_c$  existe un grafica analoga correspondiente a la figura 4, en la cual  $k_{dp}$  es igual a  $k_p[M]$  a su  $T_c$  ). Estable-

cido de otra forma, la polimerización de una particular solución de monómero a una temperatura independiente procede hasta que el equilibrio está establecido, esto es, hasta que la concentración del monómero decrece a  $[M]_c$  valor correspondiente a aquella temperatura  $T_c$ . Así, las mayores concentraciones iniciales de monómero son requeridas con el incremento de la temperatura para observar la producción neta de polímero antes de que se halla establecido el equilibrio. Hay un límite mayor de temperatura sobre el cual el polímero no puede ser obtenido aún del monómero puro. Esta claro de la discusión anterior que cada concentración de monómero tiene su propio valor  $T_c$ . La aparente designación de un valor  $T_c$  particular, se refiere al  $T_c$  para el monómero puro.

Para muchos de los monómeros alquenos la posición de equilibrio para la propagación - despropagación está lejos de la derecha bajo las temperaturas usuales de reacción empleadas, esto es, hay esencialmente una conversión completa del monómero al polímero para todos los propositos prácticos en la tabla 4.1.9 muestra las concentraciones de monómero a 25°C. Estos datos muestran además los valores de  $T_c$  para monómeros puros. Los datos también indican que el polímero obtenido contendrá alguna concentración del monómero residual como se determino en la ecuación 4.1.43.

TABLA No. 4.1.9 EQUILIBRIO POLIMERIZACION-DESPOLIMERIZACION

Monomer	$[M]_c$ at 25°C	$T_c$ for Pure Monomer (°C)
Vinyl acetate	$1 \times 10^{-9}$	-
Methyl acrylate	$1 \times 10^{-9}$	-
Ethylene	-	400
Styrene	$1 \times 10^{-6}$	310
Methyl methacrylate	$1 \times 10^{-3}$	220
$\alpha$ -Methylstyrene	2.2	61
Isobutene	-	50

Más aun, hay algunos monómeros para los que el equilibrio no es particularmente favorable para la polimerización, por ejemplo  $\alpha$ -metilestireno. Así, a 25°C a 2.2 M, el  $\alpha$ -metilestireno no sufrirá polimerización. Las temperaturas más bajas de las polimerizaciones iónicas ofrecen una útil ruta a la polimerización de muchos monómeros que no pueden ser polimerizados por iniciación radical, debido a sus bajas temperaturas tope. La exitosa polimerización de un monómero previamente no-polimerizable es a menudo simplemente un hecho de llevar a cabo la reacción a una temperatura por debajo de su temperatura tope.

De manera interesante, no se debería asumir que un polímero será inútil por encima de su  $T_c$ . Un polímero muerto que ha sido removido de su media de reacción estará estable y no se despolimerizará a menos que un fin activo sea producido por rompimiento de ligaduras de un grupo final o algún punto a lo largo de la cadena del polímero. Cuando un sitio tan activo es producido por medios térmicos, químicos, fotolíticos u otros, la despolimerización seguirá hasta que la concentración del monómero se vuelva igual a  $[M]_c$  para la temperatura particular. El comportamiento térmico para muchos polímeros sin embargo, es mucho más complejo.

Las reacciones degradativas ocurrirán a menudo a temperaturas por debajo de  $T_c$ .

#### TEMPERATURA DE PISO

El fenómeno de la temperatura tope, es observado debido a que  $\Delta H$  es altamente exotérmico, mientras que  $\Delta S$  es medianamente exotérmico. El tipo opuesto de fenómeno ocurre en raras instancias -

donde  $\Delta S$  es endoentropico ( $\Delta S = +$ ) y  $\Delta H$  es muy pequeño (ya sea + o -) o cero. Bajo estas condiciones, habrá una temperatura de piso  $T_f$  bajo de la cual la polimerización no es posible. Este comportamiento ha sido observado en sólo dos casos — las polimerizaciones del sulfuro ciclico y de los octameros de selenio a los polímeros lineales correspondientes.  $\Delta H$  es 9.5 y 13.5 KJ/mol respectivamente, y  $\Delta S$  es 27 y 31 J/K-mol respectivamente para el  $Se_8$  y  $S_8$ .

TERMINACION DIFUSION-CONTROLADA

El entendimiento de este comportamiento requiere que apreciemos que la terminación es una reacción difusión-controlada, mejor descrita por los tres pasos del proceso:

1.- *Difusión traslacional* de dos radicales de propagación, -- hasta que estan en cercana proximidad uno de otro



2.- Rearreglo de las dos cadenas para que los dos radicales finales esten lo suficientemente cerca para la reacción química, la cual ocurre por difusión segmentada de la cadena de polimero en relación a sus otras partes



3.- Reacción química de dos radicales finales



Las consideraciones teoricas indican que  $k_c$  podría ser muy grande, aproximadamente  $B \times 10^9$  litros/mol-s , en viscosidad me-



dia baja. (tales como la masa de monómero) para la reacción entre dos radicales. Los índices constantes para las reacciones de radicales pequeños (metil, etil, propil) están cerca de este valor (aproximadamente  $2 \times 10^9$  litro/mol-s). Los valores  $k_t$  experimentalmente determinados para los radicales de polimerización. Sin embargo, son considerablemente menores, usualmente por dos -- ordenes de magnitud o más.

Esta difusión es el proceso de determinación de índice para la terminación  $k_c \gg k_4$  y se obtiene

$$R_i = \frac{k_1 k_2 [M]^2}{k_3 + k_4} \quad (4.1.47)$$

asumiendo que las concentraciones de estado acelerado tanto de XLI y XLII. Surgen dos casos de terminación limitados. Para el caso de baja difusión traslacional,  $k_3 \gg k_4$ , y

$$R_i = k_4 [M\cdot]^2 \quad (4.1.48a)$$

Para el caso de la difusión segmentada,  $k_3 \gg k_4$  y

$$R_i = \frac{k_1 k_3 [M\cdot]^2}{k_4} \quad (4.1.48b)$$

Así, la constante del índice de terminación  $k_t$  corresponde a  $k_4$  y  $k_1 k_3/k_4$ , respectivamente para las dos situaciones de límite.

Trabajos recientes han mostrado que la difusión segmental y la difusión traslacional se espera que estén afectadas de distinta forma con la conversión.

## 4.2 MECANISMOS DE REACCION DE LOS INHIBIDORES

Los inhibidores previenen la formación de cantidades grandes de polímeros bajo condiciones que de otra manera permitirían dicha polimerización. Los retardadores reducen el índice en el que es formado el polímero. Estos efectos pueden ocurrir como resultado de una reacción entre las especies al inicio de la cadena y el inhibidor o retardador. Así, en una polimerización catalítica iniciada, el inhibidor destruye al catalizador. Si todo el catalizador está destruido, el índice de las polimerizaciones subsiguientes es proporcionalmente reducido y ha ocurrido una retardación. Estos fenómenos ocurren en las polimerizaciones iónicas y en las del tipo Ziegler-Natta. Su importancia tecnológica es pequeña, excepto como medio para detener la polimerización cuando se completa la conversión deseada.

El radical libre polimerizable reacciona con inhibidores o retardadores en preferencia con el monómero que se agrega. Si la reacción virtualmente siempre toma precedencia sobre la adición, uno observa inhibición. El inhibidor es consumido en este proceso y la duración del efecto es proporcional a la concentración del inhibidor que se agrega.

### CINETICA

En la polimerización por radical libre podemos, como primera aproximación, considerar al inhibidor como una sustancia que compete con la propagación radical libre con monómero.

Así el iniciador radical libre + monómero ----> propagación radical libre

$$\frac{d(RM\cdot)}{dt} = k_1 [R\cdot] [M] \quad (4.2.1)$$

propagación radical libre + monomero -----> cadena de crecimiento

$$\frac{d(M)}{dt} = k_2 [RM\cdot] [M] \quad (4.2.2)$$

propagación radical libre + inhibidor -----> producto no reactivo.

$$\frac{d(RM\cdot)}{dt} = \frac{d[I]}{dt} = k_{zi} [RM\cdot] [I] \quad (4.2.3)$$

terminación bimolecular de propagación radical libre -----> polímero

$$\frac{d(RM\cdot)}{dt} = k_p [RM\cdot]^2 \quad (4.2.4)$$

En ausencia de inhibidores, la ec. 4.2.5 se obtiene por el índice de polimerización.

$$\frac{d[M]}{dt} = k_2 \left( \frac{k_1}{k_p} \right)^{1/2} [R\cdot]^{1/2} [M]^{3/2} \quad (4.2.5)$$

y la ecuación 6 por el número promedio del peso molecular.

$$\bar{M}_n = \frac{k_2 [M]}{k_1 k_p [R\cdot]} \quad (4.2.6)$$

En la presencia de un inhibidor, si la ec. 4.2.3 >> 4.2.4 el índice es dado por la ecuación 4.2.7.

$$\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [R\cdot] [M]^2}{k_{zi} [I]} \quad (4.2.7)$$

y el peso molecular por la ecuación 4.2.8.

$$\bar{M}_n = \frac{k_2 [M]}{k_{21} [I]} \quad (4.2.8)$$

Así, los valores relativos de  $k_2 [M]$  y  $k_{21} [I]$  determinan la inhibición,  $k_{21} [I] \gg k_2 [M]$ , ó retardación,  $k_2 \sim k_{21} [I]$ .

La reacción entre el radical libre  $[R^*]$  y el inhibidor  $[I]$  debe dar por necesidad un radical libre excepto en los raros casos donde el inhibidor por sí mismo tiene un electrón no par. En el esquema simplificado que se presentó, se asume que el producto de la ec. 4.2.3 es de especie no reactiva, un radical libre estable. Así, sin embargo, esto no debe de ser necesariamente cierto. Este radical libre puede ser no reactivo hacia un monómero, -- pero no hacia un radical libre  $[R^*]$ , ó está reacción con un monómero puede ser meramente caracterizada por un valor muy bajo -- del índice específico constante de dicha adición.

Foord y Goldfinger, Skeist, Mark han mostrado que en la presencia de un inhibidor, mientras se mantienen las condiciones de polimerización, no tiene lugar ninguna reacción medible al principio. La duración de este periodo de inducción es proporcional a la concentración del inhibidor inicialmente agregado. Esto sigue del esquema de reacción anterior. Después de las sustituciones apropiadas, uno puede escribir la ec. 4.2.9 para el índice inicial de consumo del inhibidor (3). La integración de la ec. 4.2.9 da la ecuación 4.2.10,

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_{21} [R^*] [M] \quad (4.2.9)$$

$$[I]_t = [I]_0 - k_{21} [R^*] [M] t \quad (4.2.10)$$

donde  $[I]_t$  y  $[I]_0$  son la concentración del inhibidor en los momentos  $t$  y  $t=0$ , respectivamente. Al final del periodo de inhibición, la concentración de  $I$  ha disminuido a un valor tan bajo que  $k_2 [I]$  se vuelve comparable a  $k_2 [M]$  y se observa un incremento

gradual en el índice de polimerización. Durante este periodo, -- tanto el índice de polimerización como el peso molecular del producto son o están reducidos.

Este es un periodo de retardación, sus detalles depende de -- los valores relativos de los índices específicos constantes que -- tienen que ver con la concentración de los reactantes. Schulz y -- Strassberger establecieron una serie de relaciones empíricas, en términos de índices de inhibición y no inhibición de polimeriza-- ción y de la concentración del inhibidor.

Asumiendo la terminación monomolecular, en otras palabras, -- reemplazando la ec. 4.2.4 por la ec. 4.2.11, uno puede obtener -- un cociente  $Q_i$  ec 4.2.12. De esta nueva constante, K puede ser definida para la ecuación 4.2.13.

$$-\frac{d[RM\cdot]}{dt} = k_p[RM\cdot] \quad (4.2.11)$$

$$Q_i = \frac{\text{índice de inhibición}}{\text{índice de no inhibición}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2[I]}{k_p}} \quad (4.2.12)$$

$$Q_i = \frac{1}{1 + K [I]} \quad (4.2.13)$$

Dos casos de limitación se distinguen: (a) Cuando K es grande o extenso, el inhibidor es agotado durante los primeros pasos de la reacción, despues de lo cual su índice se revierte al observado en la ausencia del inhibidor. (b) Cuando K es pequeño, [I] debe hacerse mayor para observar cualquier efecto y el inhibidor -- reduce el índice de reacción durante todo ó gran parte de su curso.

Una típica gráfica del efecto de los inhibidores o retardado-

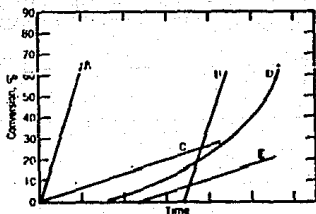


FIG. 4.21

res en la conversión se muestra en la fig. No. 4.2.1.

Meiville y Watson trataron al inhibidor como un comonomero y aplicaron la teoría de la copolimerización. Si la especie inhibidor-terminal es enteramente no reactiva, el índice de polimerización se vuelve proporcional al índice de iniciación de las cadenas. Por otro lado, si la especie inhibida es capaz de agregar a un radical libre, la dependencia de la raíz cuadrada del índice de polimerización es mantenida. Se consideraron cinco tipos de reacciones: (a) supresión completa de la especie de iniciación de la cadena; (b) competencia entre la inhibición y la retardación, por ejemplo, el radical libre polimérico compite por el monómero y el inhibidor; (c) la retardación por la supresión parcial del proceso de iniciación de la cadena; (d) la reacción similar a (b) pero la cadena que termina en un iniciador es capaz de una reacción de terminación con un radical libre polimérico pero no de adición de monomero; (e) las reacciones similares a (b) y (d), pero un monómero puede, a pesar de la dificultad, adherirse a la terminación de una cadena en un iniciador.

Ellos tratan con las reacciones posibles al conciderar al in-

hibidor como un comonomero y expresando su disposición para adherirse a un radical libre y a un monómero posterior ó incluso a un radical libre en términos de reactividades relativas.

En el caso de la polimerización monoradical peróxido -iniciada, el índice de expresión final se reduce, despues de la supresión simplifiativa, a la ecuación 4.2.14, donde k

$$\frac{d[M]}{dt} = \frac{1}{1 + k [I]} \quad (4.2.14)$$

es una función del índice constante de copolimerización. Así, por supuesto, es similar a la ec. 4.2.13, la cual fué propuesta por Schulz.

### RADICALES ESTABLES

Un radical libre estable puede funcionar como un inhibidor si debido a su baja reactividad, no inicia la polimerización, pero aún reacciona rápida y estequiométricamente con los radicales de cadena. Oviamente, en tal caso, el producto de la reacción del radical de la cadena y el inhibidor no contendrá un electrón impar y la molécula resultante no será capaz de iniciar la polimerización.

El radical libre estable, 2,2-difenil-1-picrilhidracil, es un inhibidor de polimerización muy efectivo. Bartlett y Kawart no encontraron ninguna evidencia de iniciación, y de hecho ha sido usado para "contar" radicales en la polimerización del vinil

acetato y estireno. Sin embargo, los datos de Hammond y colaboradores indican su índice de reacción con radicales generados de la descomposición del 2,2'-azobisisobutironitrilo que puede ser no estequiométrico y sensible al oxígeno. Como Walling puntualizó, su uso en el estudio de la cinética radical-libre puede tener limitaciones definitivas. Precauciones similares son anotadas por Tudos y colaboradores.

De cualquier manera, las funciones del trifenilmetil son de inhibidor, pero además puede iniciar la polimerización. Se observa un periodo de inducción, ya que concluye más cadenas de las que inicia.

#### FINALIZADORES DE CADENA NO RADICALES

Los inhibidores comúnmente usados no son en sí mismos radicales y funcionan al reaccionar de alguna manera con alguna cadena radical de polímero en crecimiento para dar una especie de baja reactividad y por lo tanto una tendencia reducida de propagación. Finalmente, esta especie desaparece por una terminación con algún otro radical ó por la reiniciación de una cadena.

Indudablemente, el inhibidor empleado más frecuentemente y mayormente investigado, es la p-benzoquinona. Una cantidad de 0.01% de p-benzoquinona ocasiona la casi total suspensión de la polimerización de estireno y otros monómeros. La duración del periodo de inducción como ya se dijo, es proporcional a la cantidad de quinona inicialmente agregada. En la ausencia de oxígeno, la hidroquinona no es un inhibidor. Este, o sus éter alquil derivados, son a menudo usados para estabilizar los monómeros, pero su acción depende de la oxidación de la quinona.

Los compuestos de halógeno, algunos fenoles, nitrocompuestos

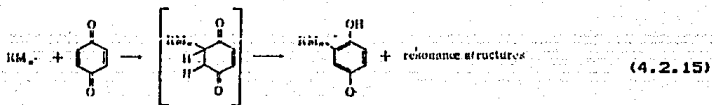


aromáticos, compuestos nitro-aromáticos, aminos y tioles muestran también efectos inhibitorios. Se han examinado otras quinonas además de la p-benzoquinona. Listas extensas han sido dadas por Fooru, Boverly y Kalthoff y por Georgieff.

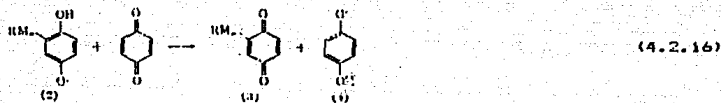
### MECANISMOS DE REACCION

Los siguientes esquemas mecánicos, debidos esencialmente a Price y sus colaboradores, han sido sugeridos para la acción inhibitoria de las quinonas y el catecol (ecs. 4.2.15-18), cloranil (ecs. 4.2.19 y 20) y nitro compuestos aromáticos ( ec. 4.2.21 ).

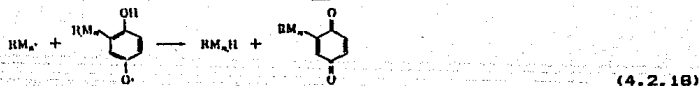
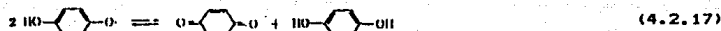
De acuerdo a Price, una cadena de polimero activa en crecimiento reacciona con una quinona para producir radicales libres inactivos por sustitución nuclear (ec.4.2.15). Los terminos "activa" e "inactiva" se refieren solo a la habilidad de estos monómeros para adherir moléculas de monómero.



El compuesto puede entonces reaccionar con otra molécula de quinona para formar la quinina substituida (3) y un radical quinhidrona (4). Entonces la inhibición es contada por medio de la estabilidad conocida de los radicales tipo quinhidrona.



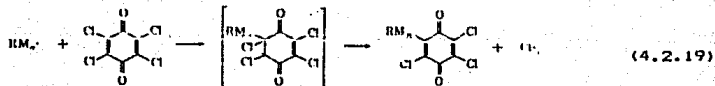
Esto puede conducir a una desproporción del equilibrio a la hidroquinona y quinona (ec.4.2.17). Este mecanismo sí cuenta para la conversión de parte de la quinona original a la hidroquinona correspondiente y para la observación de que la polimerización intentada del estireno bajo nitrógeno en presencia de benzoquinona convertida de quinona a hidroquinona. El compuesto (2) puede desproporcionar con un radical de cadena ( ec. 4.2.18 )



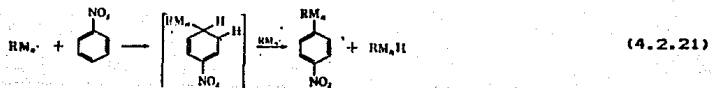
La reacción de los radicales con quinonas primeramente en un anillo de carbón fue favorecido por Price, ya que la antroquinona no tiene un efecto aparente en la polimerización de radical libre, aunque las naftaquinonas sean unos inhibidores muy efectivos.

Para contar sus observaciones de que el cloranil actúa no co-

mo inhibidor, sino como un mero agente efectivo de transferencia de cadena. Price propuso el mecanismo que se muestra en la ec. - 4.2.17 radical cloranil puede entonces iniciar la polimerización adicional ( ec. 4.2.20 ).



Para los nitro compuestos aromáticos, las series de reacción mostradas en la ec. 4.2.21, involucrando nuevamente la sustitución nuclear y una cadena de polimero terminada, es favorecida por Price.



Price y Durham mostraron que el poliestireno, formado en presencia de nitro compuestos aromáticos, contiene nitrógeno; sin embargo, no encontraron una cantidad detectable de nitrógeno en el poliestireno formado en una solución de nitrometano. En la base de estas observaciones, favorecieron el mecanismo anterior para contabilizar la acción de los nitrocompuestos aromáticos. ( ec 4.2.21). Este mecanismo también es análogo a la metilación radical libre de los nitro compuestos dada por Fieser, Clapp y Daudt.

Las numerosas estructuras de resonancia se han omitido.

Oviamiento podrien contribuir a la estabilidad de los radicales del inhibidor y contar para su relativa estabilidad comparado a las cadenas radicales  $RM\cdot$ .

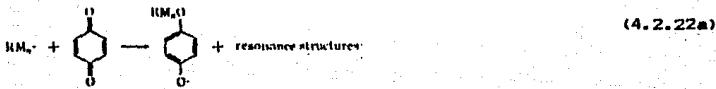
Estos mecanismos han sido modificados por investigadores subsecuentes como se subraya abajo. La principal critica ha sido la propuesta de Price en donde se incluye la substitution nuclear. Sin embargo, a pesar del gran número de estudios, parece que la naturaleza exacta de la reacción de los inhibidores con radicales libres no ha sido clarificada por completo.

#### QUINONAS

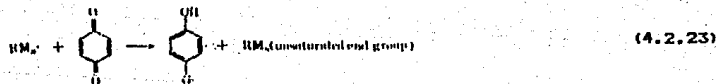
Foord encontró que la fenantraquinona tenia la misma clase de poder inhibitorio que la benzoquinona, aunque el mecanismo de la substitution nuclear por los radicales podria ser dificilmente la misma en los dos casos. De cualquier manera, tanto la benzoquinona como la duroquinona dan periodos típicos de inducción de forma en la polimerización peróxido-iniciada del acetato de vinilo. Como lo indican sus datos cinéticos la duroquinona detiene un radical en crecimiento molecular. Sin embargo, en trabajos subsecuentes sustituyeron esteres-quinonas e hidroquinonas, así como sustancias del tipo de poliquinonas que fueron detectadas por absorción visible y ultravioleta (espectros) en los productos de la inhibición de la benzoquinona. Esto sugiere alquilación de quinona tanto en carbón como en oxígeno y copolimerización del quinona con el monómero.

Cóhan mostró que la quinona reacciona principalmente con los radicales de la cadena del estireno más que con los radicales activos primarios, dejados por el iniciador ( $C_6H_5COO$  ó  $C_6H_5$ ). Ya que las sustancias como el éter dietil hidroquinona y el diaceta-

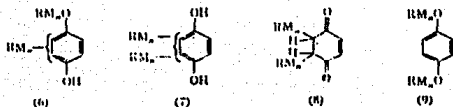
to tuvieron poco o ningún efecto de retardación, mientras que 2,5-ditiorbutilhidroquinona y 2,5 ditertiarylquinona ( los cuales son compuestos análogos que podrían ser producidos por adición de radicales al carbón-carbón doble unión de quinona ) retardaron la polimerización. el sugiere que en la masa de polimerización del estireno peróxido iniciada, el radical de la cadena ataca principalmente a la molécula de quinona en el átomo de oxígeno para producir dieteres de hidroquinona. ( ec. 4.2.22 )



Los radicales de cadena pueden además desproporcionarse con una molécula de quinona (4.2.23), para que los stores y los productos de la hidrogenación estén formados.



Los espectros de absorción visible y ultravioleta de los productos de su reacción indicaron la presencia de compuestos que contenían hidroxil, pero no le permitieron distinguir entre los com-

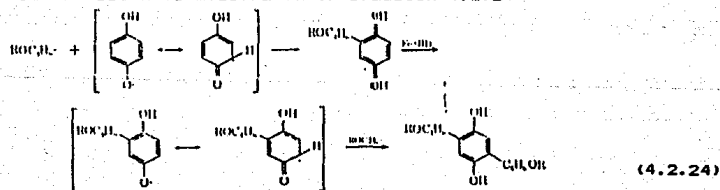


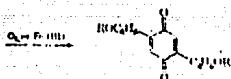
puestos (6) Y (7); el compuesto (8) sólo puede haberse presentado en la mezcla de la reacción. Sin embargo, la mayoría del producto de la reacción fue un dieter hidroquinona, indicando que la sustitución nuclear no es la reacción más grande.

Cohen concluyó que una molécula de quinona termina dos cadenas cinéticas ya que una molécula de quinona desaparece por cada molécula de iniciador que se descompone. Ya que la cadena de iniciación no está completado eficientemente, sus resultados pueden corresponder 1:1 estequiométricamente.

Evidencia posterior de que la sustitución nuclear por radicales de cadena no es la mayor reacción, o no es el camino de la mayor reacción, se encuentra que la reacción de radicales 2-ciano propil ó carbometoxipropil con un gran número de benzoquinonas de casi exclusivamente mono- y dieteres de las hidroquinonas correspondientes.

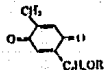
Sin embargo, Kharash y Nudemberg encontraron un compuesto que era el producto primario de la reacción de quinona con butadieno en presencia de teralquilhidroxiperóxidos y Fe y un esquema de esta reacción se muestra en la ecuación 4.2.24





(4.2.25)

Durante la reacción y el aislamiento fue largamente oxidado por el aire y las sales de hierro presentes en la solución (ec - 4.2.25). Esto es, su evidencia experimental muestra que la sustitución nuclear ocurre aunque su mecanismo propuesto difiera del de Price. Además, de acuerdo con éste último, sugieren que el actual inhibidor no es la quinona ó hidroquinona, sino la quinhidrona, y que los radicales libres hacen pareja con el radical estable semiquinona. También que para ser efectivos la hidroquinona requiere la presencia de un oxidante y la quinona de un reductor. Su evidencia, como Cohen lo demostró, indica que el inhibidor no destruye el sistema de iniciación directamente. Cuando la toluquinhidrona fué usada, obtubieron (12), esto es, sólo un radical  $\text{R}\cdot\text{C}_6\text{H}_4$  dentro del anillo aromático.



(12)

*Clasificación isotópica.* Bevington, Ghanem y Melville estudiaron la inhibición del metilmetacrilato y el estireno usando *p*-benzoquinona y azobisisobutironitrilo como iniciadores, y encontraron que la benzoquinona interfiere sólo ligeramente en la

iniciación a 60°C. La quinona reacciona predominantemente con las cadenas de polímero en crecimiento. Además encontraron evidencia de que a 60°C algo ataca sobre el monómero por radicales de polímero de retardación, resultando en la copolimerización limitada del metilmetacrilato y benzoquinona. Con estireno, la mayor parte de la quinona es incorporada dentro cadenas, la estequiometría varía de 0.53 a 1.85.

En la polimerización térmica del estireno, tanto la benzoquinona como el cloranil suprimen la polimerización por completo, pero desaparecen a índices muy altos. Los productos corresponden a dos moléculas de estireno por una de quinona que han sido aisladas. Se supone surgen de la reacción de Diels-Adler que incluyen un diradical estireno.

#### ESTEQUIOMETRIA

La estequiometría de inhibición tanto por quinonas como por nitro compuestos aromáticos no es sencilla.

Goldfinger, Skeits y Mark observaron los periodos de inducción proporcionales a la concentración inicial de la quinona para la polimerización térmica del estireno en la presencia de p-benzoquinona. Sus resultados son similares a aquellos de Foord y corresponden a cuando menos once moléculas de quinona siendo consumidas por cada una de las cadenas en crecimiento iniciadas a 100°C. La estequiometría corresponde a uno, por ejemplo, una molécula de quinona por cadena de polímero. Cohen encontró además estequiometría de uno, para el caso de duroquinona en el vinilacetato; en el caso de estireno, sin embargo, dos radicales reaccionaron por cada molécula de benzoquinona consumida. Bartlett y sus colaboradores creen que la benzoquinona entra dentro de la -



copolimerización con el estireno; esto está basado en el alto número de moléculas de benzoquinona requeridas para detener un número dado de cadenas. Mayo y Gregg encontraron 17 ó más moléculas de quinona desaparecidas por cada radical de cadena en la polimerización térmica del estireno a 100°C.

Aunque la mayoría de los trabajos indican que la ec. 4.2.33



es la reacción más común e importante de las quinonas con radicales, y que con los nitrocompuestos ataquen sobre el nitro grupo — es más probable (ec 4.2.34), las observaciones anteriores ilustran



la complejidad de las reacciones radicales inhibitoras actuales; probablemente, ninguna de las muestras relativamente sugeridas en sus mecanismos para la sucesión de los pasos de la inhibición — contará para todos los hechos y explicará la amplia variación en la estequiometría obtenida por los diversos investigadores.

#### CORRELACIONES ESTRUCTURA-EFICIENCIA

Diversos investigadores han intentado correlacionar la estructura y la eficiencia de la inhibición. Breitenbach y Fally estudiaron la relación entre la eficiencia de la inhibición de un número

mero de quinonas y su potencial reducción-oxidación. Cinco quinonas teniendo mayores potenciales de reducción que la p-benzoquinona fueron además los mejores inhibidores de la polimerización del metil acrilato o doce quinonas, teniendo mejores potenciales de reducción; tres fueron mejores y nueve fueron inhibidores muy pobres. La acción inhibitoria fue una función lineal del potencial de reducción sólo para los metil-sustituídos p-benzoquinona.

Bartlett puntualizó que no es sorprendente la relación entre la eficiencia de un inhibidor y el potencial de reducción de la quinona que no es lineal, ya que algunas de las quinonas efectúan la inhibición por mecanismos no accesibles a otros.

Por otro lado, Tudos encontró que la relativa actividad inhibitoria de las quinonas, están en relación lineal con su potencial de reducción y que el coeficiente estequiométrico ( el cual indica el número de radicales libres desactivados por molécula inhibitoria ) decrece con un incremento en el número y en tamaño de los sustitutos.

Sinitsyna y bagdasar'yan encontraron que en la polimerización inhibida del metil acrilato las constantes del índice de inhibición de meta y para-sustituídos nitrocompuestos obedecen a la regla de Hammett y  $\rho \approx +0.8$ . Tudos encontró en la polimerización del inhibidor *sym*-trinitrobenceno con el estirano, que las constantes obedecen a la regla de Hammett sólo cuando los sustitutos son pequeños ( -H, -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>, CL ) y  $1.1 < \rho < 1.6$  ( Tabla No. 1 ).

TABLA No. 4.2.1 EFECTO DE LOS SUSTITUYENTES SOBRE LAS PROPIEDADES INHIBIDORAS DEL SYM-TRINITROBENCENO

Sustituyente	Velocidad de Iniciación
NH <sub>2</sub>	11.8
CH <sub>3</sub>	14.6
CCH <sub>3</sub>	20.3
CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	57.2
CL	58.5
H	64.2
OH	211.0

La habilidad de inhibición de los compuestos era mayor, mientras eran mayores las propiedades de retiro de electrón del sustituto. Para el grupo -CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, la actividad es más baja de lo que se esperaba con la regla de Hammett, presumiblemente debido a un descenso en la conjugación. En el caso de los sustitutos -OH y -NH<sub>2</sub>, ellos especulan que la actividad es mayor que la dada por la regla, debido a que las ligaduras de hidrógeno aumentan el efecto de aceptación de electrones en el nitro grupo. Usaron los datos de Bartlett para demostrar que la ecuación de Hammett es válida para la polimerización del acetato de vinilo,  $\rho \sim 0.75$ . Estas observaciones recuerdan que el efecto de los sustitutos es, probablemente, solo cualitativamente válido.

Finalmente, puede notarse que las reacciones del radical inhibidor están de acuerdo con las predicciones basadas en el tratamiento de inhibidor como un comonomero con sus constantes. Por ejemplo, La polimerización del acetato de vinilo no-reactivo, con

un radical activo, es rápidamente inhibido. Pero en contraste, la inhibición del estireno es menos efectiva. Sin embargo, por lo menos en algunos casos (cloranil, por ejemplo), los radicales resultantes de la reacción del macro-radical y el inhibidor se agregan a la doble ligadura del estireno. Nuevamente, en analogía con la copolimerización, la baja eficiencia inhibitoria de las quinonas con el metil metacrilato y el metilacrilato sugieren un efecto polar que puede estar operando, las quinonas como receptoras de electrones.

Similarmente, las constantes para los nitrocompuestos aromáticos y el metilmetacrilato son  $10^5$  veces menores que aquellos con el vinil acetato. Tanto el metilmetacrilato como los nitrocompuestos son receptores de electrones. El índice de reacción es aun menor con el metilacrilato, el cual está de acuerdo a los valores  $e$  de Alfrey-Price de +0.6 para el metilacrilato y 0.4 para el metil metacrilato.

TABLA 4.2.2 CONSTANTES DE INHIBICION PARA EL ACETATO DE VINILO  
A 45°C

Inhibidor	$k_{21}/k_2$
Dinitrodureno	1.25
Nitrobenceno	17
4-nitrotolueno	20
Tetrametilbenzoquinona	45
1,2-dinitrobenceno	96
1,3-dinitrobenceno	105
1,4-dinitrobenceno	207
1,3,5-trinitrobenceno	870

TABLA 4.2.3 CONSTANTES DE INHIBICION PARA EL METILMETACRILATO  
A 44°C

Inhibidor	$k_{21}/k_2$
cloranil	0.26
1,3,5-trinitrobenceno	0.05
1,3-dinitrobenceno	0.0048
4-nitrotolueno	muy pequeño
Difeniamina	muy pequeño

TABLA 4.2.4 CONSTANTES DE INHIBICION PARA EL ESTIRENO

Inhibidor	$k_{21}/k_2$
cloranil	950
2-metilbenzoquinona	210
2,5-dimetilbenzoquinona	43
trimetilbenzoquinona	26
tetrametilbenzoquinona	0.67

**TABLA 4.2.5 EFECTO INHIBIDOR DE VARIAS SUSTANCIAS SOBRE LA  
POLIMERIZACION DEL ESTIRENO A 100°C**

Inhibidor	velocidad de no inhibición velocidad de inhibición	X ION INHIBIDOR
4-nitroanilina	50	
1,8-dinitronaftaleno	$2.4 \times 10^{-2}$	
Hidrazobenceno	$3.26 \times 10^{-2}$	
Fenilnitroetileno	$2.7 \times 10^{-2}$	

## CONSTANTE DE INHIBICION

Si las ecs. 4.2.2 y 4.2.3 se combinan se obtiene la ecuación:

$$\frac{d[I]}{d[M]} = \frac{k_{zi}}{k_2} \frac{[I]}{[M]}$$

El índice  $k_{zi}/k_2$  es conocido como la constante de inhibición y se ha determinado por varios sistemas. Incluye la medición de los índices de polimerización durante el periodo de inhibición y requiere técnicas dilatométricas sensitivas. Algunos resultados se muestran en las tablas 4.2.2, 3 y 4. Estos valores son útiles para comparar las eficiencias relativas de los diversos inhibidores y para comparar la efectividad de un solo inhibidor con distintos monómeros. Por ejemplo, la benzoquinona y el cloranil son inhibidores mas fuertes para el estireno que para la polimerización del metilmetacrilato. El cloranil es un inhibidor mas fuerte que la benzoquinona para el estireno pero el orden es invertido para el metil metacrilato.

TABLA 4.2.6 EFECTO DE LOS INHIBIDORES SOBRE EL PERIODO DE INDUCCION A 100°C

Inhibidor	Estireno	Periodo de inhibición, hr.	
		3,4-dicloro- estireno	5-etil-2- vinipiridina
2,4,6-trinitrofenol	299	39	< 120
1,2,3-trinitrobenceno	299	39	
2,5-dihidroxil-1,4-ben- zoquinona	154	32	

1,4-naftoquinona	81	22	120
Cloranil	81	9	< 120
9,10-fenantroquinona	52	17	
4-amino-1-naftol	9	9	< 120
1,4-dihidroxibenceno	9	9	24
N-fenil- $\beta$ -naftilamina	9	< 9	12
Trifenil fosfito	< 9	< 9	

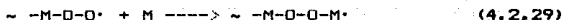
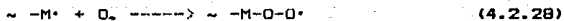
#### EFECTO DEL OXIGENO

Ya que el oxígeno molecular está presente en cualquier sistema, a menos que se hallan tomado precauciones específicas para -- excluirlo, y ya que se ha encontrado que puede ejercer efectos -- tanto catalíticos como inhibidores, presenta un problema especial para el grupo vinil, por su efecto dual. Ciertamente, el oxígeno cuenta para el periodo de inducción comúnmente observado, cuando una polimerización es llevada a cabo en presencia de aire. Esto reduce marcadamente el índice de la polimerización térmica del acetato de vinilo puro, aunque acelera la polimerización térmica del estireno altamente puro. Resultados similares se encontraron para la fotopolimerización de estireno y el acetato de vinilo. Aunque podrían no encontrarse cantidades detectables de peróxidos, Staudinger sugirió que el estireno, activado ya sea térmicamente, reacciona con el oxígeno para formar peróxidos, el cual -- se descompone a elevadas temperaturas para iniciar la polimerización.

Sin embargo, no está bien establecido que los radicales del -- carbón reaccionan en general muy rápidamente con el oxígeno para



dar un radical peróxido o una baja reactividad (ec. 4.2.28) pero sin embargo capaz de adherir un monómero para regenerar un radical de cadena normal con la última producción del polímero conteniendo oxígeno. ( ec 4.2.29 ).



El índice de esta reacción indudablemente varía con los diferentes monómeros y con las distintas temperaturas. Los poliperóxidos teniendo composiciones que se aproximan a aquellas para la adición 1:1 de oxígeno al monómero, por ejemplo,  $\sim -(M-O-O)- \sim$  han sido aislados. Los grados de polimerización son bajos, de 10 a 40 Boverly y Kolthoff encontraron que el consumo de oxígeno en la polimerización de estireno es independiente de la presión del oxígeno. El índice fue una función directa de la concentración del iniciador ( $K_2S_2O_8$ ) y fue aproximadamente mil del índice de polimerización en la ausencia de oxígeno. Estas observaciones, más la existencia de genuinos períodos de inducción en la polimerización térmica ó fotoquímica conduce a la presencia de cantidades limitadas de oxígeno, a la demostración de que mientras la ec. 4.2.28 reemplaza la adición del monómero en velocidad, la ec.4.2.29 debe ser, de hecho, muy lenta.

Así, los efectos aparentemente contradictorios mostrados por el oxígeno pueden ser aprovechados. Como conclusión del período de inducción conducido por el oxígeno, la polimerización se puede establecer en un índice que lo exeda para el monómero puro bajo las mismas condiciones, esto es, para los peróxidos poliméricos aparentemente establece una fuente de radicales libre. El oxígeno entonces, puede combinar los roles de inhibidor, comonómero e indirectamente el iniciador.

El índice de polimerización después del período de inducción

sera igual al indice normal de polimerización, si todos los peróxidos formados durante el período de iniciación están cuantitativamente descompuestos con la formación de productos que no inician la polimerización. El índice de polimerización despues del período de inducción será, en general, mayor que el indice normal - si los peróxidos polimericos establecen radicales libres que sirvan como iniciadores. Sin embargo, si el indice térmico o de formación fotoinducida de radicales libres es mayor en comparación - con el indice de formación radiacal libre por los peróxidos polimericos, el indice de la polimerización térmica o fotoinducida de monómero despues del período de inducción no se verá incrementada en gran medida.

### 4.3 CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES DE LA HIDROQUINONA

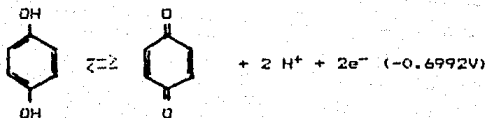
La hidroquinona (1,4 benzenodiol, 1,4 dihydroxybenceno, *p*-dihydroxybenceno),  $C_6H_4(OH)_2$ , es un cristal sólido que puede ser fácilmente oxidado a quinona y productos similares. La hidroquinona es uno de los agentes orgánicos reductores más usados. Su acción reductora es la base para el uso como inhibidor de oxidación en una gran variedad de procesos.

#### Propiedades físicas y químicas de la hidroquinona

Peso molecular .....	110.11
Punto de fusión .....	166 °C
Punto de ebullición .....	285 °C
Gravedad específica .....	1.324 - 1.328
Solubilidad .....	En alcohol y eter es altamente soluble y muy poco soluble en benceno frío (0.2 g/litro) y en otros solventes no polares.

La hidroquinona es muy soluble en agua caliente en agua a temperatura ambiente es muy poco soluble ( 8 g/100 g de  $H_2O$  )

La hidroquinona es fácilmente oxidada a quinona de acuerdo a:



y la reacción es reversible teniendo un apropiado agente reductor

En una solución acuosa, la hidroquinona reacciona con oxígeno entonces esta sufre una autooxidación, esto es dependiendo del pH de la solución ( 6 a 7 ). Los productos iniciales de la autooxidación son la quinona y el peróxido de hidrógeno, el primero ejerce un efecto catalítico positivo sobre la reacción.

Los mecanismos de inhibición por radical libre no son muy claros a la fecha pero pueden involucrar átomos de hidrógeno transferidos de la hidroquinona a el radical peróxido, así se detienen las cadenas de reacción.

La actividad antioxidante de la hidroquinona es también usada en su influencia sobre las reacciones de polimerización. Muchas reacciones son iniciadas y catalizadas por peróxidos, formados por la autooxidación de los monómeros. En estos casos la hidroquinona frecuentemente actúa para inhibir la polimerización en compuestos tales como vinil-aromáticos ( estireno ).

#### 4.4 MEDICION Y CONTROL DE LA HIDROQUINONA EN DIFERENTES PUNTOS DEL PROCESO.

Despues de haber realizado, la simulación para el caso diseño y con todos los antecedentes antes mencionados se analizaron puntos estrategicos de la planta para conocer las concentraciones reales del inhibidor y la cantidad de polimero formado.

Los equipos analizados fueron las siguientes bombas:

AGA - 109

AGA - 110

AGA - 111

AGA - 112

AGA - 116

AGA - 149

En la realización de dichos analisis, se presentaron dudas en cuanto a la confianza en la prueba para la determinación de hidroquinona dada por el licenciador Sohio, dicha marcha, marca un metodo espectrofotometrico. Esta duda surge a partir de que las muestras obtenidas en la bomba AGA - 116 mostraban una apariencia muy oscura y por lo tanto su determinación espectrofotométrica se dificultaba demaciado, por lo que para corroborar dichos análisis, se tuvo la necesidad de checarlos en los laboratorios de la U.N.A.M. Los resultados que obtuvimos fueron interesantes, ya que en primer lugar se confirmó la veracidad de los análisis del laboratorio de la planta y además se encontró la pre-

sencia de quinona en dicha muestra, esto fué debido a que el método empleado por la U.N.A.M. en la determinación de la hidroquinona, emplea un método polarográfico de impulsos de tensión creciente,<sup>(40) (41)</sup> el cual realiza la determinación cualitativa y cuantitativamente, los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Hidroquinona = 9.734 p.p.m.

Quinona = 6.548 p.p.m.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las bombas antes mencionadas así como la gráfica de polímero vs. --inhibidor obtenida en el laboratorio del C.P.I. en la cual se muestra la influencia de pH en la formación de polímero, dicho análisis fué realizado a la salida del poseñfriador AEA - 139 de la zona de recuperación de la planta y nos indica la importancia que tiene éste parametro en la planta.

## UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

" MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA PROCESOS "

## ANALISIS REALIZADOS

EQUIPO	5 DE JULIO DE 1991		16 DE JULIO DE 1991		17 DE JULIO DE 1991	
	HQ.	P.p.m. %Solidos	HQ.	P.p.m. %Solidos	HQ.	P.p.m. %Solidos
HGA-109	23	TRAZAS	7	0.03	0	0.03
HGA-110	60	TRAZAS	62	TRAZAS	45	TRAZAS
HGA-111	41	TRAZAS	32	TRAZAS	24	TRAZAS
HGA-112	111	0	89	TRAZAS	152	TRAZAS
HGA-116	40	0.04	0	TRAZAS	272	0.03
HGA-149	68	0	0	TRAZAS	3	TRAZAS

EQUIPO	18 DE JULIO DE 1991		19 DE JULIO DE 1991		20 DE JULIO DE 1991	
	HQ.	P.p.m. %Solidos	HQ.	P.p.m. %Solidos	HQ.	P.p.m. %Solidos
HGA-109	11	TRAZAS	0	TRAZAS	17	0
HGA-110	12	TRAZAS	0	0	0	TRAZAS
HGA-111	109	0	66	TRAZAS	0	0
HGA-112	72	0	107	0	77	0
HGA-116	358	TRAZAS	0	0	0	TRAZAS
HGA-149	66	0	37	0	22	TRAZAS

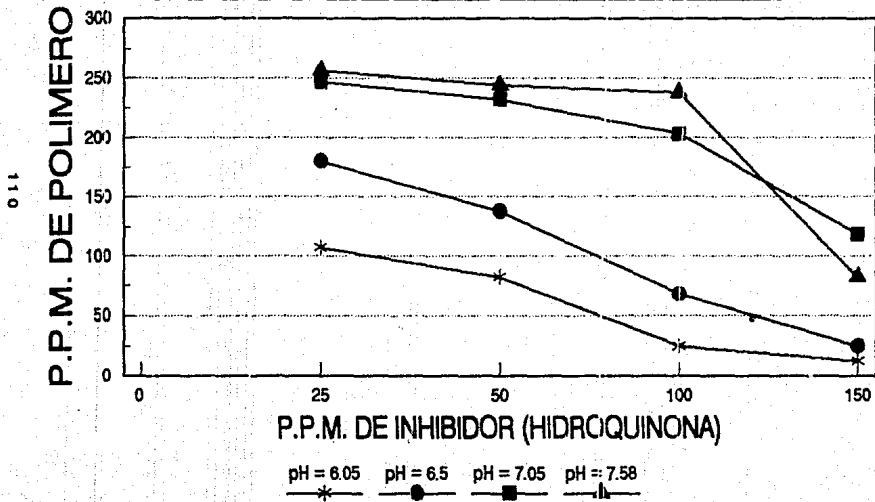
EQUIPO	31 DE JULIO DE 1991		22 DE JULIO DE 1991		23 DE JULIO DE 1991	
	HQ.	P.p.m. %Solidos	HQ.	P.p.m. %Solidos	HQ.	P.p.m. %Solidos
HGA-109	0	TRAZAS	0	0.05	1.18	0.025
HGA-110	0	0	19	0.05	0	TRAZAS
HGA-111	57	0	40	TRAZAS	58	0.05
HGA-112	68	0	65	0	60	0
HGA-116	68	0	0	0.05	0	0.01
HGA-149	22	0	0	TRAZAS	10	TRAZAS

EQUIPO	2 DE AGOSTO DE 1991		9 DE AGOSTO DE 1991		11 AGOSTO 1991	
	HQ.	P.p.m. %Solidos	HQ.	P.p.m. %Solidos	HQ.	P.p.m. %Solidos
HGA-109	0	TRAZAS	0	0.02	18.9	TRAZAS
HGA-110	62	0.05	98	0.05	41	0.05
HGA-111	473	TRAZAS	110	TRAZAS	39	39
HGA-112	133	0	105	0	95	0
HGA-116	473	0.05	52	0.05	68	0.05
HGA-149	0	TRAZAS	59	0	42	TRAZAS

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

PLANTA ACRILONITRILLO C.P.I. PEMEX

COMPORTAMIENTO DE LA CONCENTRACION DE POLIMERO





5

ANALISIS DE OPCIONES  
DE INYECCION DE  
HIDROQUINONA

## 5 ANALISIS DE OPCIONES DE INYECCION DE HIDROQUINONA

Como pudimos observar, las concentraciones de hidroquinona en las Torres Absorbadora y de Recuperación ADA-103 y ADA-104 respectivamente para el caso diseño son las adecuadas ( el licenciamiento nos marca arriba de 150 p.p.m. ), pero, el perfil en la Torre Despuntadora-Secadora ADA-106 de este inhibidor no es el adecuado en la zona de agotamiento, ya que se tienen 75 p.p.m. como promedio y el diseño pide 200 p.p.m., por lo que en este punto se tendrían problemas de polimerización.

Para la realización de los cálculos que nos condujeran a -- obtener el perfil de hidroquinona ideal en ambas zonas, se tomo como punto de partida el Caso Diseño o Caso No 1, y así, con el simulador se lograrón modificar las inyecciones de hidroquinona y con ello mejorar el perfil del inhibidor. Esta tarea nos generó siete casos, los cuales se muestran en la Tabla 5.1, en ella en ella se puede apreciar un nuevo punto de inyección propuesto ( punto No. 4 ), así como, las cantidades a manejarse en cada punto de inyección.

Un aspecto importante del proceso es el papel clave que juega la recirculación de los fondos de la Torre de Producto ADA-107 a la Torre de Recuperación ADA-104, ya que de no recircular, las concentraciones de hidroquinona en las torres ADA-103 y 104 disminuyen por abajo de lo que marca el diseño, éste aspecto debe tomarse muy en cuenta en los ajustes de adición de la hidroquinona.

En la Tablas 5.2 y 5.3 respectivamente, se muestran los niveles de hidroquinona presentes en las corrientes más importantes y

los de las torres de destilación de las secciones de Recuperación y Purificación para cada caso que se calculó.

Como podemos observar, el Caso No 7 es el que presenta los mejores perfiles de hidroquinona para las secciones y el Caso No 6 nos da las cantidades a manejarse de inhibidor en caso de suspenderse la recirculación a la Torre ADA-104.

Los balances de materia, así como los perfiles de hidroquinona para los casos 6 y 7, se encuentran en el Apéndice "D".

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**  
**INYECCION DE HIDROQUINONA**

	INYECCION 1	INYECCION 2	INYECCION 3	INYECCION 4	RECIRCULACION ADA-104	CONSUMO MENSUAL DE HQ.
CASO No. 1	1.1	1.1	1.1	0	SI	2,376
CASO No. 2	1.1	1.1	1.1	0	NO	2,376
CASO No. 3	1.1	1.1	2	0	SI	3,024
CASO No. 4	0.5	3	1.1	2	SI	4,752
CASO No. 5	0	3	1.1	2	SI	4,392
CASO No. 6	2	3	0.8	2	NO	5,616
CASO No. 7	0	3	0.8	2	SI	4,176

Las inyecciones están en k/t.

TABLA 5.1

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA  
PERFIL DE HIDROQUINONA EN p.p.m.

	C-9	C-12	C-15	C-18	C-11	C-37S	C-379S	C-26
CASO No. 1	66	192	95	225	192	225	225	102
CASO No. 2	66	89	104	97	88	97	97	102
CASO No. 3	66	206	93	247	207	247	247	148
CASO No. 4	30	371	266	447	370	447	447	181
CASO No. 5	0	317	259	422	346	422	422	181
CASO No. 6	120	164	280	404	161	178	178	163
CASO No. 7	0	332	259	404	332	404	404	165

C = Corriente  
T = Torre de Destilación

TABLA 5.2

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA  
PERFIL DE HIDROQUINONA EN p.p.m.

	C-14	C-28	C-33	C-34	T-103	T-104	T-106	T-107
CASO No. 1	195	260	2833	0	228	190	75	190
CASO No. 2	210	273	1 %	0	99	85	75	190
CASO No. 3	191	370	3289	0	251	215	109	272
CASO No. 4	532	737	7964	0	454	390	215	538
CASO No. 5	532	737	7964	0	429	365	215	538
CASO No. 6	572	732	2 %	0	180	155	202	520
CASO No. 7	532	696	7530	0	410	350	202	510

C = Corriente  
T = Torre de Destilación

TABLA 5.3

6

ESTUDIO PARA INCREMENTAR  
CARGAS EN LAS SECCIONES  
DE RECUPERACION Y PURIFICACION

## 6.1 DETECCION DE CUELLOS DE BOTELLA

Una de las inquietudes que frecuentemente se presentan en la operacion de una planta, es la del aumento de carga, con el objeto de obtener el mayor beneficio de esta. La planta de Acrilonitrilo no ha sido la excepcion, y se ha buscado este aumento casi desde los inicios de su operacion.

Despues de tres años de operacion en la planta, se han logrado incrementos de carga del 17% aproximadamente, por tiempos prolongados. Durante este tiempo, se ha logrado detectar que en las secciones de Recuperacion y Purificacion el equipo que ha presentado problemas por estos aumentos de carga, es la Torre Absorbadora ADA-103, ya que a estos niveles, la separacion de los organicos se dificulta, teniendo presencia de acrilonitrilo en el venteo de la torre, y con ello, perdida de producto.

Se recurrio al simulador para el analisis a dicha torre, realizandose lo siguiente:

- a) Se corrió la torre absorbadora ADA-103 con una carga del 100% (diseño), posteriormente con los datos del plato proporcionados por el licenciador se procedio a calcular la hidraulica del mismo, con ello se pudo observar que el diámetro de la torre se mantiene siempre por abajo del diametro de diseño, que es de 2.9 m., por lo que su operacion es completamente satisfactoria, del mismo modo todas las especificaciones del



plato se mantienen dentro de las especificaciones de diseño.

- b) Se incrementó la carga hasta un 118% y se observa que los cuatro primeros platos de arriba hacia abajo presentan diámetros de 3.05 metros, y los siguientes 18 platos, diámetros de 2.9 metros, por lo que la operación a estas condiciones no es recomendable. Los cálculos muestran que la operación de la torre ADA-103 puede soportar cargas hasta un 117% sin presentar el problema de pérdida del acrilonitrilo, con esto tenemos un cuello de botella en el proceso.
- c) Un punto importante de mencionar, es que de acuerdo a la experiencia que se tiene en la operación, se ha detectado que el reactor se encuentra limitado al aumento de carga, a valores de más 17%, la producción del acrilonitrilo no aumenta, aquí, se nos presenta el gran cuello de botella de este proceso.

Las especificaciones de diseño del plato, así como resultados obtenidos de algunos de ellos, se encuentran en el Apéndice "E".

## 6.2 ANALISIS DE OPCIONES PARA INCREMENTAR CARGA

Las modificaciones que se deben de realizar a la Torre ADA-103 en la practica no son muy factibles, ya que la inversión seria muy grande, y además se llevaria tiempo para efectuar dichas modificaciones.

De acuerdo con los resultados del simulador, una de las opciones seria modificar el espaciamiento entre platos, de 457 mm que es el actual, a 609 mm., con esta modificación, las especificaciones de la hidraulica del plato quedan dentro de las de diseño, y se lograrían cargas de no más de 19% por lo que el beneficio no es grande.

Las otras modificaciones practicamente no se recomiendan, ya que implican hasta el cambio completo del diseño del plato o incluso hasta cambiar el diametro de la torre.

En conclusion, no se recomienda efectuar modificación alguna a dicha Torre, ya que desde el punto de vista económico, es contraproducente, la torre sólo se recomienda operar a cargas del 17 % más.

## CONCLUSIONES

## 7 CONCLUSIONES

Despues de contar con los resultados de la simulacion y de los estudios realizados sobre los mecanismos de polimerización e ionidacion llegamos a las siguientes conclusiones para los diferentes parametros a conciderar en la buena operación de las zonas de Recuperación y Purifucación de la planta.

### 1.- COMPORTAMIENTO DEL ACRILONITRILLO

Los compuestos que participan principalmente en las reacciones de polimerización son aquellos que poseen enlaces de tipo  $\pi$ , o sea enlaces carbon-carbon con doble ligadura ( $C=C$ ), el acrilonitrilo pertenece a este tipo de compuestos, así como, la acroleína, el metil vinil acetona, el divinil acetileno y el ácido acrílico, por tal motivo es conveniente marcar los puntos en donde estos compuestos estan presentes en mayor grado, y estos son:

Domo de la Torre Recuperadora ADA-104

Acumulador de Torre Recuperadora

Torre de Desuntadora-Secadora ADA-106

estos puntos son los más propensos a generar reacciones de polimerización, y ya que el acrilonitrilo se encuentra en mayor concentración en dichos puntos, es el compuesto que ocupa nuestra atención y cuidado en la planta.

## 2.- INICIADORES DE LA POLIMERIZACION

De los mecanismos de polimerización sabemos que los causantes principales de la iniciación de una reacción de polimerización, son los peróxidos, y uno de los elementos que contribuye a la formación de los mismos es el oxígeno. El oxígeno lo tenemos presente en el sistema, ya que el aire es parte de la reacción principal, por tanto, un mal control en la adición de este compuesto nos favorece a la formación de peróxidos y a la polimerización.

Un análisis de los niveles de peróxidos en los puntos mencionados en el punto No 1 nos proporcionaría una idea del control de las variables de operación y nos ayudaría a realizar ajustes.

## 3.- LA HIDROQUINONA COMO INHIBIDOR

Con los estudios realizados, se determina que la hidroquinona es un buen inhibidor de polimerización para los compuestos carbonílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -no saturados o compuestos del grupo vinilo, que son los que tenemos presentes en nuestro sistema ( punto No 1 ), por tal motivo no se ve la razón de tratar de cambiar de inhibidor.

## 4.- CONTROL DE AIRE AL REACTOR

Una buena relación aire-propileno nos garantiza tener concentraciones de oxígeno en el efluente del reactor aceptables, y por lo tanto evitaremos la formación de peróxidos. El diseño nos marca 10.5 de relación aire/propileno y nos pide mantener en el efluente del reactor, concentraciones de oxígeno de 1 y 2% mol.

Cualquier cambio en las condiciones de operación en el reactor cambia la mayoría de las otras condiciones en el resto del proceso. Por lo tanto el efecto total de cualquier cambio es difícil de predecir.

#### 5.- CONTROL ADECUADO DE pH.

Como ya lo analizamos, el control del pH es importantante en los mecanismos de polimerización para monómeros del tipo vinil, - por lo que un pH con caracter basico favorece a la polimerización y por lo tanto a la generación de sólidos. La recomendación a este punto seria la de mantener un buen control de inyección de ácido sulfúrico a la Torre de Apagado ADA - 101 ya que este es el único punto de inyección de ácido a la planta y por lo tanto es el que determina el perfil ácido en toda ella. Si mantenemos en 5 el pH en los fondos de la ADA - 101 garantizamos un buen control de este en la planta disminuyendo así el grado de polimerización.

#### 6.- PERFIL DE HIDROQUINONA RECOMENDADO A LAS ZONAS DE ESTUDIO

Los niveles de hidroquinona que marca el licenciador del proceso son los que se tomaron como referencia para establecer las concentraciones adecuadas en las secciones de Recuperación y Furfificación de la planta, en el estudio no se encontró información que justificara las concentraciones que el fabricante propone, - pero se parte de la promiza que fueron obtenidas apartir de cál-

culos obtenidos en laboratorio, de acuerdo a la cantidad de radicales libres presentes en el sistema, se debe de determinar la cantidad de inhibidor que compita con la reacción de polimerización, y así desde el punto de vista cinético obtener velocidades de reacción mayores para el inhibidor.

Partiendo de estas bases fué como se lograron calcular los siete casos, y de acuerdo a los resultados, el Caso No. 7 es el que nos da los mejores perfiles de hidroquinona en las secciones de Recuperación y Purificación para evitar polimerizaciones. El Caso No. 6 nos da las cantidades de hidroquinona que se deben inyectar para cuando por algún motivo se suspenda la recirculación de la Torre Purificadora ADA-107 a la Torre Recuperadora ADA-104.

La única modificación que se debe de realizar para cumplir con las condiciones de los casos 6 y 7, es la de implementar otra inyección de hidroquinona, esta sería, a la succión de la bomba AGA-119, con estos ajustes, se garantizaría contar siempre con la presencia de la hidroquinona, disminuyendo así, la posibilidad de generarse reacciones de polimerización.

## 7.- CONTROL ADECUADO EN LA INYECCION DE HIDROQUINONA

El control en la inyección de hidroquinona en los puntos que se marcaron, debe ser lo más preciso posible, para ello se recomiendan medidores adecuados para este control.

El simulador nos indica que al realizarse variaciones en la inyección de hidroquinona, los perfiles a lo largo de toda la planta se ven afectados significativamente, esto es similar a lo sucede con la inyección de ácido sulfurico, por lo que las inyec-

ciones de ácido e inhibidor deben de ser bien controladas, de ello depende la eficiencia de operación de estas zonas. (ver diagramas de puntos de inyección de hidroquinona en el Apéndice "A")

#### 8.- AUMENTO DE CARGA A LAS SECCIONES DE RECUPERACION Y PURIFICACION

De acuerdo con los resultados, concluimos que el único equipo que nos limita a llevar la carga a valores por arriba de un 16%, es la torre Absorbadora ADA-103, ya que el diseño de sus platos está limitado y las modificaciones que se tendrían que hacer para superar esto, son muy costosas. Por lo tanto se recomienda trabajar dicha torre a cargas de no más de un 17% del diseño, para obtener con ello separaciones adecuadas del acrilonitrilo.

#### 9.- ASPECTO ECONOMICO

En lo que respecta al aspecto económico tenemos lo siguiente: Si consideramos que en cada ocasión en que la planta tiene que salir de operación a causa del ensuciamiento presentado en intercambiadores de calor así como en las torres de destilación por el polímero, el tiempo en el cual se realiza esta limpieza, fluctúa entre tres y cinco días, esto normalmente, se realiza alrededor de cada cinco meses, esto implica gastos de mantenimiento, gastos de mano de obra, gastos de energía, ya que en cada arranque se hace uso de energía extra y pérdidas por producción.

Obteniendo un promedio del primer semestre del año 1992 del -



precio del acrilonitrilo, este se mantuvo en 1,750,000.00 pesos por la tonelada, la planta produce un promedio diario de 100 toneladas de acrilonitrilo, por lo que diariamente genera 180 millones de pesos por producir acrilonitrilo.

Con la propuesta dada en este estudio se gastaría diariamente 1.4 millones de hidroquinona y con ello nos evitaríamos la pérdida de 1,000.00 millones de pesos cada cinco meses solo de producto, faltaría agregar los gastos de mano de obra, de energía y de mantenimiento que implican estos paros, además garantizaríamos tiempos de corrida mucho más grandes.

Por todo lo anterior expuesto, quedan totalmente justificadas nuestra propuestas de cambio para las dos zonas de estudio.



## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Encyclopedia of Polymers Science and Engineering.  
Herman F. Mark  
Norbert M. Bikales  
Volumenes 2,3,12,13,15 y 16  
Editorial Jhon Wiley and Sons
- 2.- Principles of Polymerization  
George Odian  
Editorial John Wiley and Sons  
2a Edición
- 3.- Química Orgánica  
Robert Thornton Morrison, Robert Neilson Boyd  
Editorial Fondo Educativo Interamericano, S. A.
- 4.- Manual de Operación de la Planta de Acrilonitrilo  
Complejo Petroquímico Independencia  
Petroleos Mexicanos
- 5.- Perry's Chemical Engineering Handbook  
Perry Robert H. . Hilton Cecil H  
Editorial Mc Graw Hill  
Sexta Edición

6.- Operaciones de Separación por Etapas de Equilibrio  
en Ingeniería Química

Ernest J. Henley , J. D. Seader

Editorial Repla. S. A.

1990

7.- Encyclopedia of Chemical Technology

Kirk-othmer

Third edition

Vol

8.- Vapor-Liquid Equilibrium

Data Collection

J. Gmehling

U. Onken

Vol 1, parte 8

DECHEMA

9.- Manual del simulador HYDIM

Hyprotech Ltd.

April 1991

Version C1.50

10.-Meites L. Handbook of Chemistry

Mc. Graw Hill Book Co.

U.S.A. 1963

p.p. 5-153

11.-Practical Polarography Academic Press. Gran  
Heiro-sky J. and Zuman F.  
Bretaña 1968

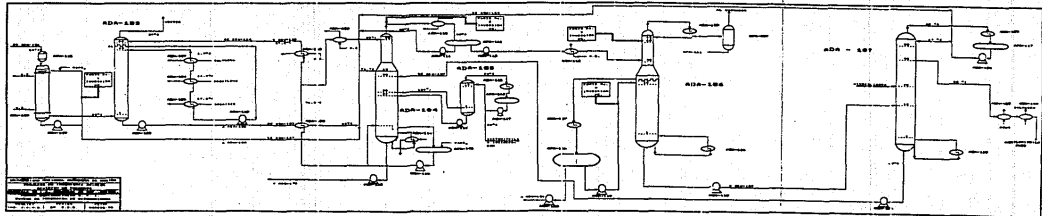
12.-Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria  
Jhon M. Prausnitz and Ruediger N. Lichtenthaler  
Editorial Prentice-Hall  
New Jersey 1986

## APENDICES

# APENDICE "A"

## PUNTOS DE INYECCION

### DE HIDROQUINONA





# APENDICE "B"

## DATOS TERMODINAMICOS

## APÉNDICE " B "

La selección de una ecuación de estado es un punto importante de considerar en cualquier cálculo que se realice para un sistema de proceso, de ello dependen los mejores resultados, claro está, que la selección de la ecuación de estado depende, además del sistema, del tipo de componentes que intervienen en él.

En la tabla de ecuaciones de estados, se presenta una lista general del tipo de ecuación de estado que se debe emplear para un sistema dado, esta tabla es un resumen del estudio que se ha realizado para cada sistema obteniendo los mejores resultados esperados en cada caso.

Para las simulaciones que se realizaron se seleccionó la ecuación de estados de los modelos activos, aunque esta ecuación ha probado ser muy buena en la predicción de propiedades de muchos hidrocarburos sobre un amplio rango de condiciones de operación, su aplicación ha sido limitada solo a compuestos no polares y muy ligeros. Sistemas químicos polares y no ideales han sido tradicionalmente tratados usando modelos de aproximación. En estas aproximaciones una ecuación de estado es usada para predecir los coeficientes de fugacidad del vapor (normalmente se asume el manejar una de las tres ecuaciones empleadas con mayor frecuencia para este cálculo, ellas son la ecuación para gases ideales, la ecuación de Redlich Kwong y la ecuación Virial) y un modelo de los coeficientes de actividad es usado para el cálculo de la fase líquida.

Los modelos activos deben ser limitados a presiones moderadas por lo que se debe tener mucho cuidado en su selección para una simulación

La fase de separación o la relación de equilibrio  $f_i$  para el

componente  $i$ , definida en terminos del coeficiente de fugacidad para la fase vapor, y para la fase liquida, en terminos del coeficiente de actividad. Su expresi3n es la siguiente:

$$K_i = y_i / X_i = \gamma_i f_i^0 / P \phi_i$$

donde:

$\gamma_i$  = el coeficiente de actividad para la fase liquida del componente  $i$

$f_i^0$  = la fugacidad del componente  $i$  para el estado estandar

$P$  = la presi3n del sistema

$\phi_i$  = el coeficiente de fugacidad para la fase vapor del componente  $i$

Ahora bien, dentro de los modelos de actividad existen una serie de ecuaciones que cada una tiene su aplicabilidad de acuerdo a los sistemas que se traten. En nuestro caso la que nos dio mejores resultados en la soluci3n a los nuestros fue NRTL. ( ver tabla de aplicabilidad de los modelos activos )

La ecuaci3n NRTL ( Non-Random-Two-Liquid ) propuesta por Renon y Prausnitz en 1968 es una extensi3n de la ecuaci3n original de Wilson. Ella usa mecanica estadística y la teoría de celda líquida para la representaci3n de la estructura líquida. Estos conceptos combinados con los modelos de composici3n local de Wilson, producen una ecuaci3n capaz de representar equilibrios VL, LL y VLL. Como la ecuaci3n de Wilson NRTL es termodinámicamente consistente y puede ser aplicable para sistemas terciarios y de mayor orden, usando parametros del equilibrio binario.

La ecuaci3n NRTL es la siguiente:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} x_j G_{ji}}{\sum_{i=1}^n x_i G_{ii}} - \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ji}}{\sum_{i=1}^n x_i G_{ii}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^n \tau_{mj} x_m G_{mj}}{\sum_{i=1}^n x_i G_{ii}} \right)$$

where:

$\gamma_i$  - activity coefficient of component  $i$

$G_{ij} = \exp(-\tau_{ij})$

$\tau_{ij} = \frac{a_{ij} + b_{ij} T}{RT}$

$x_i$  - mole fraction of component  $i$

$T$  - temperature (K)

$n$  - total number of components

$a_{ij}$  - non-temperature dependent energy parameter between components  $i$  and  $j$  (cal/gmol)

$b_{ij}$  - temperature dependent energy parameter between components  $i$  and  $j$  (cal/gmol-K)

$\alpha_{ij}$  - NRTL non-randomness constant for binary interaction

:note that  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  for all binaries

Ya que en nuestro caso tenemos la presencia de sistemas VLL y considerando que la mayoría de nuestros compuestos son polares y distan mucho de un comportamiento ideal, está ecuación de estado probó ser satisfactoria en la simulación de las zonas de estudio

Los valores de los parámetros  $a_{ij}$ ,  $a_{ji}$ ,  $b_{ij}$ ,  $b_{ji}$ , y  $\alpha_{ij}$  se anexaron a este apéndice como una información necesaria de ver.

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**  
**ECUACIONES DE ESTADO**

139

	ECUACION RECOMENDADA
Deshidratación TEG	PR
Agua Acida	PR,SOUR,PF,SRK
Procesos Criogénicos	PR,PRSV,SRK
Separación de Aire	PR,PRSV
Torres Atmosféricas	PR,GS
Torres a Vacío	PR,GS
Sistemas con H <sub>2</sub>	PR,GS
Sistemas de Almacé	PR,SRK
Sistemas con Vapor	VAPOR,CS,GS
Sistemas Químicos	MOD.ACTIVOS,PRSV

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**  
**APLICABILIDAD DE LOS MODELOS ACTIVOS**

	MARGULES	VAN LAAR	WILSON	NRTL	UNIQUAC
Sistemas Binarios	A	A	A	A	A
Sistemas Multicom.	AL	AL	A	A	A
Sistemas Azeotrópic.	A	A	A	A	A
Equilibrio Liq-Liq.	A	A	N/A	A	A
Sistemas Diluidos	?	?	A	A	A
Polímeros	N/A	N/A	N/A	N/A	A
Extrapolación	?	?	B	B	B

A=Aplicable; N/A=No Aplicable; ?=Cuestionable;  
 B=Bueno; AL=Aplicación Limitada

PARAMETROS DE INTERACCION

PARA NRTL USADOS EN

LA SIMULACION

## D:\ACRIL0.SIM

HOT KEYS	All Interaction Parameters			
	F1_Help	F2_Menu	S_Switch-Matrices	A_UnifacVLE
	H_Henry's Coeff	L_UnifacLLE	C_UnifacLLE_All	B_all immiscible in 1
I_j	immiscible in 1		B_all immiscible in 1	
Hydroquinone	---	---	1901.9611	1411.0900
Acrylonitril	---	---	-104.8214	157.6307
Acetonitrile	-852.1187	216.3372	---	147.1936
Acrolein	-767.3542	-70.9888	385.5056	---
HCN	---	---	---	---
H2O	-480.5580	-308.0231	1100.0980	1136.3u10
Oxygen	3240.6477	1559.2496	1589.3148	1598.4488
Nitrogen	2560.0686	-8.5550	35.2322	49.7445
CO2	-2467.9482	-3876.6707	-3859.4688	-3854.1094
Propane	437.8356	---	575.0980	754.7070
CO	3086.8611	1281.8858	1315.7853	1326.0569
Propene	144.5508	---	191.5953	79.0155
Methanol	---	---	---	---
	---	---	120.0142	---

## D:\ACRIL0.SIM

HOT KEYS	All Interaction Parameters			
	F1_Help	F2_Menu	S_Switch-Matrices	A_UnifacVLE
	H_Henry's Coeff	L_UnifacLLE	C_UnifacLLE_All	B_all immiscible in 1
I_j	immiscible in 1		B_all immiscible in 1	
Hydroquinone	---	497.5625	-12.1627	20.0324
Acrylonitril	---	2445.1250	-12.1627	20.0324
Acetonitrile	---	1217.7950	-12.1627	20.0324
Acrolein	---	1527.8220	-12.1627	20.0324
HCN	---	539.9577	-12.1627	20.0324
H2O	1298.9611	---	-80.3697	30.1561
Oxygen	1619.4717	29.1896	---	---
Nitrogen	80.4766	7.0546	---	---
CO2	-3841.5483	576.2780	---	---
Propane	---	2946.7476	-12.1627	20.0324
CO	1349.6533	1414.6732	---	---
Propene	---	1940.9835	-12.1627	20.0324
Methanol	---	---	-12.1627	64.2276
	---	410.4030	-12.1627	20.0324



D:\ACRIL0.SIM					
HOT KEYS	F1_Help	F2_Menu	S_Switch-Matrices	A_UnifacVLE	
	H_Henry's Coeff	L_UnifacLLE	C_UnifacLLE_All		
	I_j	immiscible in l	B_all immiscible in l		
	CO2	Propene	CO	Propene	
Hydroquinone	69.6759	4654.0708	-2.0741	-152.0193	
Acrylonitril	69.6759	---	-2.0741	---	
Acetonitrile	69.6759	2029.0118	-2.0741	1423.6312	
Acrolein	69.6759	546.1040	-2.0741	78.0090	
HCN	69.6759	---	-2.0741	---	
H2O	-183.6914	3756.0425	-2.0741	2770.9541	
Oxygen	---	1144.5104	---	1153.3464	
Nitrogen	---	-595.1281	---	-583.9631	
CO2	---	-3962.4322	---	-3968.4307	
Propene	69.6759	---	-2.0741	405.0433	
CO	---	783.4410	---	795.6523	
Propene	69.6759	-17.9501	-2.0741	---	
monia	69.6759	---	-2.0741	---	
Methanol	69.6759	---	13.8729	---	

D:\ACRIL0.SIM					
HOT KEYS	F1_Help	F2_Menu	S_Switch-Matrices	A_UnifacVLE	
	H_Henry's Coeff	L_UnifacLLE	C_UnifacLLE_All		
	I_j	immiscible in l	B_all immiscible in l		
	CO	Propene	Ammonia	Methanol	
Hydroquinone	-2.0741	-152.0193	---	---	
Acrylonitril	-2.0741	---	---	---	
Acetonitrile	-2.0741	1423.6312	---	429.9873	
Acrolein	-2.0741	78.0090	---	---	
HCN	-2.0741	---	---	---	
H2O	-2.0741	2770.9541	---	-48.6725	
Oxygen	---	1153.3464	2051.3623	2570.1833	
Nitrogen	---	-583.9631	-31.6394	1518.7225	
CO2	---	-3968.4307	-3534.5908	-3094.8086	
Propene	-2.0741	405.0433	---	---	
CO	---	795.6523	1824.4496	-4.0521	
Propene	-2.0741	---	---	---	
monia	-2.0741	---	---	---	
Methanol	13.8729	---	---	---	

HOT KEYS F1\_Help F2\_Menu S\_Switch Matrices

	Hydroquinone	Acrylonitril	AcetoNitrile	Acrolein
Hydroquinone	---	---	0.0000	0.0000
Acrylonitril	---	---	---	---
AcetoNitrile	0.0000	---	---	0.0000
Acrolein	0.0000	---	0.0000	---
HCN	---	---	---	---
H2O	0.0000	---	---	---
Oxygen	-0.0043	-0.0043	-0.0043	-0.0043
Nitrogen	-0.0037	-0.0037	-0.0037	-0.0037
CO2	0.0011	0.0011	0.0011	0.0011
Propene	0.0000	---	0.0000	0.0000
CO	-0.0024	-0.0024	-0.0024	-0.0024
Propene	0.0000	---	0.0000	0.0000
Ammonia	---	---	---	---
Methanol	---	---	---	---

HOT KEYS F1\_Help F2\_Menu S\_Switch-Matrices

	HCN	H2O	Oxygen	Nitrogen
Hydroquinone	---	0.0000	3.6612	-1.1520
Acrylonitril	---	---	3.6612	-1.1520
AcetoNitrile	---	---	3.6612	-1.1520
Acrolein	---	---	3.6612	-1.1520
HCN	---	---	3.6612	-1.1520
H2O	---	---	19.3401	-2.3370
Oxygen	-0.0043	-0.0498	---	---
Nitrogen	-0.0037	-0.0004	---	---
CO2	0.0011	-0.0977	---	---
Propene	---	0.0000	3.6612	-1.1520
CO	-0.0024	-0.0024	---	---
Propene	---	0.0000	3.6612	-1.1520
monia	---	---	3.6612	-9.3524
Methanol	---	---	3.6612	-1.1520

HOT KEYS F1\_Help F2\_Menu S\_Switch-Matrices

	CO2	Propene	CO	Propene
Hydroquinone	-8.4077	0.0000	1.9472	0.0000
AcryloNitril	-8.4077	---	1.9472	---
AcetoNitrile	-8.4077	0.0000	1.9472	0.0000
Acrolein	-8.4077	0.0000	1.9472	0.0000
HCN	-8.4077	---	1.9472	---
H2O	39.0684	0.0000	1.9472	0.0000
Oxygen	---	-0.0043	---	-0.0043
Nitrogen	---	-0.0037	---	-0.0037
CO2	---	0.0011	---	0.0011
Propene	8.4077	---	1.9472	0.0000
CO	---	-0.0024	---	-0.0024
Propene	-8.4077	0.0000	1.9472	---
monia	-8.4077	---	1.9472	---
Methanol	-8.4077	---	-0.0294	---

HOT KEYS F1\_Help F2\_Menu S\_Switch-Matrices

	CO	Propene	Ammonia	Methanol
Hydroquinone	1.9472	0.0000	---	---
AcryloNitril	1.9472	---	---	---
AcetoNitrile	1.9472	0.0000	---	---
Acrolein	1.9472	0.0000	---	---
HCN	1.9472	---	---	---
H2O	1.9472	0.0000	---	---
Oxygen	---	-0.0043	-0.0043	-0.0043
Nitrogen	---	-0.0037	0.0035	-0.0037
CO2	---	0.0011	0.0011	0.0011
Propene	1.9472	0.0000	---	---
CO	---	-0.0024	-0.0024	-0.0036
Propene	1.9472	---	---	---
monia	1.9472	---	---	---
Methanol	-0.0294	---	---	---

D:\ACR310.SIM

HOT KEYS	NRTL Alpha(i,j)		Interaction Parameter	
	F1_Help	F2_Menu	S_Switch-Matrices	A_UnifacVLE
	H_Henry's Coeff		L_UnifacLE	C_UnifacLE_All
	I_j immiscible in i		B_all immiscible in i	
Hydroquinone	---	---	0.3000	0.3000
AcryloNitril	---	---	0.3102	0.3052
AcetoNitrile	0.3000	0.3102	---	0.3000
Acrolein	0.3000	0.3052	0.3000	---
HCN	---	---	---	---
H2O	0.3000	0.1045	0.5654	0.4461
Oxygen	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Nitrogen	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
CO2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Propane	0.3000	---	0.3000	0.3000
CO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Propene	0.3000	---	0.3000	0.3000
Ammonia	---	---	---	---
Methanol	---	---	0.2394	---

D:\ACR310.SIM

HOT KEYS	NRTL Alpha(i,j)		Interaction Parameter	
	F1_Help	F2_Menu	S_Switch-Matrices	A_UnifacVLE
	H_Henry's Coeff		L_UnifacLE	C_UnifacLE_All
	I_j immiscible in i		B_all immiscible in i	
Hydroquinone	---	---	0.3000	0.0000
AcryloNitril	---	---	0.1045	0.0000
AcetoNitrile	---	---	0.5654	0.0000
Acrolein	---	---	0.4461	0.0000
HCN	---	---	0.3836	0.0000
H2O	0.3836	---	---	---
Oxygen	0.0000	---	---	---
Nitrogen	0.0000	---	---	---
CO2	0.0000	---	---	---
Propane	---	0.3000	0.0000	0.0000
CO	0.0000	0.0000	---	---
Propene	---	0.3000	0.0000	0.0000
Ammonia	---	---	0.0000	---
Methanol	---	0.3001	0.0000	0.0000

D:\ACRIL0.SIM

HOT KEYS	F1_Help	F2_Menu	S_Switch-Matrices	A_UnifacVLE
NRTL Alpha(i,j)		Interaction		Parameter
H_Henry's Coeff		L_UnifacLLE	C_UnifacLLE_All	
I_j	immiscible in i	B_all immiscible in i		
CO2	Propene	CO	Propene	
Hydroquinone	0.0000	0.3000	0.0000	0.3000
Acrylonitril	0.0000	---	0.0000	---
Acetonitrile	0.0000	0.3000	0.0000	0.3000
Acrolein	0.0000	0.3000	0.0000	0.3000
HCN	0.0000	---	0.0000	---
H2O	---	0.3000	0.0000	0.3000
Oxygen	---	0.0000	---	0.0000
Nitrogen	---	0.0000	---	0.0000
CO2	---	0.0000	---	0.0000
Propene	0.0000	---	0.0000	0.3000
CO	---	0.0000	---	0.0000
Propene	0.0000	0.3000	0.0000	---
monia	0.0000	---	0.0000	---
Methanol	0.0000	---	---	---

D:\ACRIL0.SIM

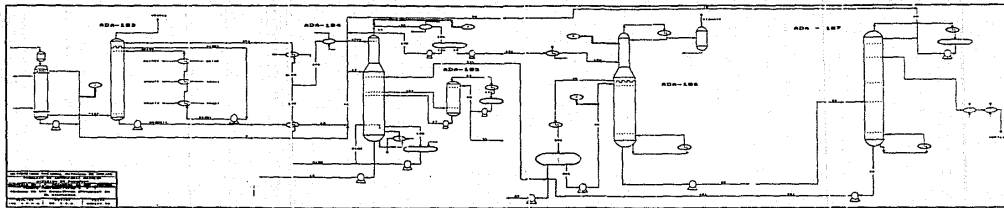
HOT KEYS	F1_Help	F2_Menu	S_Switch-Matrices	A_UnifacVLE
NRTL Alpha(i,j)		Interaction		Parameter
H_Henry's Coeff		L_UnifacLLE	C_UnifacLLE_All	
I_j	immiscible in i	B_all immiscible in i		
CO	Propene	Ammonia	Methanol	
Hydroquinone	0.0000	0.3000	---	---
Acrylonitril	0.0000	---	---	---
Acetonitrile	0.0000	0.3000	---	0.2994
Acrolein	0.0000	0.3000	---	---
HCN	0.0000	---	---	---
H2O	0.0000	0.3000	---	0.3001
Oxygen	---	0.0000	0.0000	0.0000
Nitrogen	---	0.0000	---	0.0000
CO2	---	0.0000	0.0000	0.0000
Propene	0.0000	0.3000	---	---
CO	---	0.0000	0.0000	---
Propene	0.0000	---	---	---
monia	0.0000	---	---	---
Methanol	---	---	---	---

# APENDICE "C"

## RESULTADOS DEL CASO

### DISEÑO

## DIAGRAMA CON LOS NOMBRES DE LAS CORRIENTES





# BALANCE DE MATERIA Y ENERGIA

Stream Description	FEED	VENTED	ORGANIC	A105
Vapour frac.	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000
Temperature C	35.0000*	35.9337	23.9825	26.3174
Pressure Kpa	150.0000*	110.3161	151.6847	112.8099
Molar Flow Kgmole/h	1724.0062	1606.3879	5862.6958	5662.8091
Mass Flow Kg/h	51530.5938*	45237.2891	109814.6875	102044.7031
LiqVol Flow H3/h	63.7928	55.7188	111.8064	102.2566
Enthalpy KJ/h	1.60332E+07	1.46895E+07	-2.02712E+08	-1.95757E+08
Density Kg/m3	1.7542	1.2099	993.3840	1006.3431
Mole Wt.	29.8900	28.1609	18.7311	18.0202
Spec. Heat KJ/kgmole-C	32.5340	30.1321	76.6845	75.4719
Therm Cond Watt/m-K	0.0245	0.0258	---	---
Viscosity Cp	0.0167	0.0180	---	---
Z Factor	0.9975	0.9991	---	---
Sur Tension Dyne/cm	---	---	---	---
Std Density Kg/m3	---	---	---	---
HydroquinoneKg/h	0.0000*	0.0001	23.3409	23.3293
AcryloNitrilKg/h	5757.4225*	0.0000	5757.4227	0.0000
AcetoNitrileKg/h	180.6332*	2.8524	184.3811	4.15F2
Acrolein Kg/h	22.4255*	0.0000	22.4255	0.0000
H2O Kg/h	737.8043*	0.0000	737.8043	0.0000
H2O Kg/h	1140.3558*	1566.1238	103065.6578	102001.7304
Oxygen Kg/h	1471.9999*	1471.0482	0.9515	0.7082
Nitrogen Kg/h	39097.7432*	39084.9212	12.8192	9.0738
CO2 Kg/h	1769.1900*	1763.7004	5.4889	3.4977
Propane Kg/h	614.0000*	611.9478	2.0623	0.8264
CO Kg/h	563.0191*	562.3698	0.6492	0.4969
Propene Kg/h	176.0000*	174.3234	1.6842	0.8824
Ammonia Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000
Methanol Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000
Total: Kg/h	51530.5938*	45237.2891	109814.6875	102044.7031

Stream Description	PROPI	ANONI	A104	ANONIS
Vapour frac.	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
Temperature C	32.0000*	32.0000*	19.4484	66.0000*
Pressure Kpa	1524.8450*	1368.1960*	112.8099	1368.1960
Molar Flow Kgmole/h	180.8654	192.9577	5662.9219	192.9577
Mass Flow Kg/h	7639.0000*	3287.0000*	102044.9198	3287.0000
LiqVol Flow H3/h	14.6967	5.3249	102.2569	5.3249
Enthalpy KJ/h	-697651.0945	-1.94627E+06	-1.98703E+08	2.11412E+06
Density Kg/m3	494.4019	590.1410	1005.0363	8.9144
Mole Wt.	42.2358	17.0348	18.0202	17.0348
Spec. Heat KJ/kgmole-C	114.8061	86.6315	75.4581	39.7709
Therm Cond Watt/m-K	0.1036	0.2093	---	0.0333
Viscosity Cp	0.0649	0.1173	---	0.0099
Z Factor	0.0513	0.0156	---	0.9272
Sur Tension Dyne/cm	5.6645	5.6612	---	---
Std Density Kg/m3	521.9784	613.8875	---	---
HydroquinoneKg/h	0.0000*	0.0000*	23.3197	0.0000
AcryloNitrilKg/h	0.0000*	0.0000*	0.0000	0.0000
AcetoNitrileKg/h	0.0000*	0.0000*	4.1928	0.0000
Acrolein Kg/h	0.0000*	0.0000*	0.0000	0.0000
HCN Kg/h	0.0000*	0.0000*	0.0000	0.0000
H2O Kg/h	0.0000*	17.0000*	102001.9056	17.0000
Oxygen Kg/h	0.0000*	0.0000*	0.7080	0.0000
Nitrogen Kg/h	0.0000*	0.0000*	9.0714	0.0000
CO2 Kg/h	0.0000*	0.0000*	3.4969	0.0000
Propane Kg/h	614.0000*	0.0000*	0.8366	0.0000
CO Kg/h	0.0000*	0.0000*	0.4967	0.0000
Propene Kg/h	7025.0003*	0.0000*	0.8901	0.0000
Ammonia Kg/h	0.0000*	3270.0000*	0.0000	3270.0000
Methanol Kg/h	0.0000*	0.0000*	0.0000	0.0000
Total: Kg/h	7639.0000*	3287.0000*	102044.9219	3287.0000

Stream Description	PROPIP	BRINE	AD103	BRINES
Vapour frac.	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Temperature C	66.0000*	-4.0000*	1.7000*	1.3950
Pressure Kpa	1524.8450	230.2850*	112.8099	230.2850
Molar Flow Kgmole/h	180.8654	7825.4063	5662.8198	7825.4063
Mass Flow Kg/h	7639.0000	158300.0000*	102045.0000*	158300.0000
LiqVol Flow H3/h	14.6967	168.7874	102.2569	162.7824
Enthalpy KJ/h	2.24921E+08	-2.82122E+08	-2.06230E+08	-2.78656E+08
Density Kg/m3	27.1142	959.5085	1003.6525	955.2701
Mole Wt.	42.2358	20.2290	18.0202	20.2290
Spec. Heat KJ/kgmole-C	80.0821	81.3781	75.4246	81.4429
Therm Cond Watt/m-K	0.0228	0.4876	---	0.4942
Viscosity Cp	0.0104	1.4795	---	1.3106
Z Factor	0.8423	0.0022	---	0.0021
Sur Tension Dyne/cm	---	70.3251	---	69.4004
Std Density Kg/m3	---	944.4107	---	944.4107
HydroquinoneKg/h	0.0000	0.0000*	23.3197	0.0000
AcryloNitrilKg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000
AcetoNitrileKg/h	0.0000	0.0000*	4.1928	0.0000
Acrolein Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000
HCN Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000
H2O Kg/h	0.0000	118725.0006*	102001.9056	118725.0006
Oxygen Kg/h	0.0000	0.0000*	0.7080	0.0000
Nitrogen Kg/h	0.0000	0.0000*	9.0714	0.0000
CO2 Kg/h	0.0000	0.0000*	3.4969	0.0000
Propane Kg/h	614.0000	0.0000*	0.8366	0.0000
CO Kg/h	0.0000	0.0000*	0.4967	0.0000
Propene Kg/h	7025.0003	0.0000*	0.8901	0.0000
Ammonia Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000
Methanol Kg/h	0.0000	39575.0025*	0.0000	39575.0025
Total Kg/h	7639.0000	158300.0000*	102045.0000*	158300.0000

Stream Description	A1051	378	9	11
Vapour frac.	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Temperature C	26.3204*	78.5218	35.0000*	77.0362
Pressure Kpa	112.8099*	190.0000	151.6847	151.6847
Molar Flow Kgmole/h	5662.8198*	8872.9639	892.1276	6755.1089
Mass Flow Kg/h	102044.9219	159883.1875	16605.0000*	126435.4063
LiqVol Flow H3/h	102.2569	160.2091	16.8655	128.6912
Enthalpy KJ/h	-1.95756E+08	-2.71561E+08	-3.00984E+07	-2.05899E+08
Density Kg/m3	1006.3550	965.6603	987.0007	951.5886
Mole Wt.	18.0202	18.0191	18.6128	18.7170
Spec. Heat KJ/kgmole-C	75.4720	75.5646	76.5067	76.9671
Therm Cond Watt/m-K	---	0.6697	0.6121	0.4942
Viscosity cp	---	0.3748	0.7285	0.3736
Z Factor	---	0.0012	0.0011	0.0010
Sur Tension Dyne/cm	---	62.6072	69.4495	61.8594
Std Density Kg/m3	---	1014.8098	1002.2353	1000.4390
HydroquinoneKg/h	23.3197*	36.0637	0.0000*	24.4409
AcryloNitrilKg/h	0.0000*	0.0000	692.0000*	6464.0365
AcetoNitrileKg/h	4.1928*	10.1404	81.0000*	265.3811
Acrolein Kg/h	0.0000*	0.0000	3.0000*	25.4255
HCN Kg/h	0.0000*	0.0000	86.0000*	823.8043
H2O Kg/h	102001.9056*	159836.9886	15742.9996*	118808.6579
Oxygen Kg/h	0.7080*	0.0000	0.0000*	0.9515
Nitrogen Kg/h	9.0714*	0.0000	0.0000*	12.8192
CO2 Kg/h	3.4969*	0.0000	0.0000*	5.4889
Propane Kg/h	0.8366*	0.0000	0.0000*	2.0623
CO Kg/h	0.4967*	0.0000	0.0000*	0.6492
Propene Kg/h	0.8901*	0.0000	0.0000*	1.6842
Ammonia Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000*	0.0000
Methanol Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000*	0.0000
Total Kg/h	102044.9219	159883.1875	16605.0000*	126435.4063

Stream	30	12	A107	379
Description				
Vapour frac.	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Temperature C	43.0000*	75.6136	9.9321	78.5218
Pressure Kpa	151.6847*	151.6847	112.8099	190.0000
Molar Flow Kgmole/h	5.9856	6819.2114	5662.8193	3127.8970
Mass Flow Kg/h	304.0000*	127891.5000	102044.9219	56362.0156
LiqVol Flow H3/h	0.3760	130.2752	102.7564	56.4769
Enthalpy KJ/h	-134562.3806	-2.07990E+08	-2.02763E+08	-9.57310E+07
Density Kg/m3	781.1665	951.1693	1003.9057	965.6603
Hole Mt.	50.7886	18.7546	18.0202	18.0191
Spec. Heat KJ/kgmole-C	119.9090	77.0384	75.4400	75.5646
Therm Cond Watt/m-K	0.1846	0.6493	---	0.6697
Viscosity Cp	0.2979	0.3754	---	0.3748
Z Factor	0.0038	0.0010	---	0.0012
Sur Tension Dyne/cm	25.8727	61.8828	---	62.6072
Std Density Kg/m3	809.6218	999.7167	---	1014.8098
HydroquinoneKg/h	0.0000*	24.6659	23.3197	12.7132
AcryloNitrilKg/h	297.0000*	6894.0269	0.0000	0.0000
AcetoNitrileKg/h	0.0000*	265.4762	4.1928	3.5747
Acrolein Kg/h	0.0000*	26.3450	0.0000	0.0000
HCN Kg/h	0.0000*	272.7205	0.0000	0.0000
H2O Kg/h	7.0000*	119784.4069	102001.9056	56345.7307
Oxygen Kg/h	0.0000*	0.9613	0.7080	0.0000
Nitrogen Kg/h	0.0000*	12.8925	9.0714	0.0000
CO2 Kg/h	0.0000*	5.5211	3.4969	0.0000
Propane Kg/h	0.0000*	2.0623	0.8366	0.0000
CO Kg/h	0.0000*	0.6603	0.4967	0.0000
Propene Kg/h	0.0000*	1.6842	0.8901	0.0000
Ammonia Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000
Methanol Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000
Total: Kg/h	304.0000*	127891.5000	102044.9219	56362.0156

Stream	3710	3798	AGUA	375
Description				
Vapour frac.	0.0000	0.0000	2.0000*	0.0000
Temperature C	78.5218	39.0000*	0.0000*	37.8000*
Pressure Kpa	190.0000	190.0000	0.0000*	190.0000
Molar Flow Kgmole/h	5745.0669	3127.8970	0.0000*	5745.0669
Mass Flow Kg/h	103521.1719	56362.0156	0.0000*	103521.1719
LiqVol Flow H3/h	103.7322	56.4769	0.0000*	103.7322
Enthalpy KJ/h	-1.75830E+08	-1.05109E+08	9.37890E+06	-1.93582E+08
Density Kg/m3	965.6603	996.7520	0.0000	997.6691
Hole Mt.	18.0191	18.0191	0.0000	18.0191
Spec. Heat KJ/kgmole-C	75.5646	75.4931	0.0000	75.4909
Therm Cond Watt/m-K	0.6697	0.6302	---	0.6227
Viscosity Cp	0.2742	0.7047	---	0.7198
Z factor	0.0012	0.0013	---	0.0013
Sur Tension Dyne/cm	62.6072	69.6658	---	69.8753
Std Density Kg/m3	1014.8098	1014.8098	---	1014.8098
HydroquinoneKg/h	23.3505	12.7132	0.0000*	23.3505
AcryloNitrilKg/h	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000
AcetoNitrileKg/h	6.5657	3.5747	0.0000*	6.5657
Acrolein Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000
HCN Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000
H2O Kg/h	103491.2579	56345.7307	0.0000*	103491.2579
Oxygen Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000
Nitrogen Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000
CO2 Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000
Propane Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000
CO Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000
Propene Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000
Ammonia Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000
Methanol Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000
Total: Kg/h	103521.1719	56362.0156	0.0000*	103521.1719

Stream	AGUA1	16	13	VAPOR
Description				
Vapour frac.	2.0000*	1.0000	1.0000	2.0000*
Temperature C	0.0000*	110.0840*	75.7730	0.0000*
Pressure Kpa	0.0000*	150.0000*	104.0000	0.0000*
Molar Flow Kgmole/h	0.0000*	146.1160*	273.6082	0.0000*
Mass Flow Kg/h	0.0000*	2787.9497	10348.5342	0.0000*
LiqVol Flow M3/h	0.0000*	2.8703	12.5808	0.0000*
Enthalpy KJ/h	1.77514E+07	1.87474E+06	3.68305E+06	5.61577E+07
Density Kg/m3	0.0000	0.9077	1.3497	0.0000
Mole Wt.	0.0000	19.0804	37.0108	0.0000
Spec. Heat KJ/kgmole-C	0.0000	35.7333	53.7655	0.0000
Therm Cond Watt/m-K	---	0.0245	0.0164	---
Viscosity Cp	---	0.0094	0.0074	---
Z Factor	---	0.9895	0.9830	---
Sur Tension Dyne/cm	---	---	---	---
Std Density Kg/m3	---	---	---	---
HydroquinoneKg/h	0.0000*	0.0001*	0.0001	0.0000*
AcryloNitrilKg/h	0.0000*	0.2512*	7555.6615	0.0000*
AcetoNitrileKg/h	0.0000*	277.0783*	2.2177	0.0000*
Acrolein Kg/h	0.0000*	0.0000*	26.3450	0.0000*
HCN Kg/h	0.0000*	0.0000*	872.7206	0.0000*
H2O Kg/h	0.0000*	2510.6200*	1867.7379	0.0000*
Oxygen Kg/h	0.0000*	0.0000*	0.9613	0.0000*
Nitrogen Kg/h	0.0000*	0.0000*	12.8925	0.0000*
CO2 Kg/h	0.0000*	0.0000*	5.5911	0.0000*
Propane Kg/h	0.0000*	0.0000*	2.0623	0.0000*
CO Kg/h	0.0000*	0.0000*	0.6603	0.0000*
Propene Kg/h	0.0000*	0.0000*	1.6842	0.0000*
Ammonia Kg/h	0.0000*	0.0000*	0.0000	0.0000*
Methanol Kg/h	0.0000*	0.0000*	0.0000	0.0000*
Total: Kg/h	0.0000*	2787.9497	10348.5342	0.0000*

Stream	161	R104	135	WATER
Description				
Vapour frac.	1.0000	0.0000*	0.0029	2.0000*
Temperature C	110.0791	118.6173*	35.0000*	0.0000*
Pressure Kpa	150.0000	190.0000*	104.0000	0.0000*
Molar Flow Kgmole/h	146.0823	2398.5857*	279.8936	0.0000*
Mass Flow Kg/h	2787.9875	43220.4531	10364.2480	0.0000*
LiqVol Flow M3/h	2.8707	43.3086	12.6001	0.0000*
Enthalpy KJ/h	1.87437E+06	-6.61326E+07	-8.10028E+06	1.17737E+07
Density Kg/m3	0.9080	931.9652	314.8875	0.0000
Mole Wt.	19.0850	18.0191	37.0222	0.0000
Spec. Heat KJ/kgmole-C	35.7333	76.1275	108.2087	0.0000
Therm Cond Watt/m-K	0.0245	0.6893	---	---
Viscosity Cp	0.0094	0.2095	---	---
Z Factor	0.9895	0.0011	---	---
Sur Tension Dyne/cm	---	55.0144	---	---
Std Density Kg/m3	---	1014.8098	---	---
HydroquinoneKg/h	0.0004	9.7489*	1.1001	0.0000*
AcryloNitrilKg/h	0.2377	0.0000*	7570.2752	0.0000*
AcetoNitrileKg/h	278.2420	2.7412*	2.2177	0.0000*
Acrolein Kg/h	0.0000	0.0000*	26.3450	0.0000*
HCN Kg/h	0.0000	0.0000*	572.7206	0.0000*
H2O Kg/h	2509.5072	43207.9652*	1867.7379	0.0000*
Oxygen Kg/h	0.0000	0.0000*	0.9613	0.0000*
Nitrogen Kg/h	0.0000	0.0000*	12.8925	0.0000*
CO2 Kg/h	0.0000	0.0000*	5.5911	0.0000*
Propane Kg/h	0.0000	0.0000*	2.0623	0.0000*
CO Kg/h	0.0000	0.0000*	0.6603	0.0000*
Propene Kg/h	0.0000	0.0000*	1.6842	0.0000*
Ammonia Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000*
Methanol Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000*
Total: Kg/h	2787.9875	43220.4531	10364.2480	0.0000*

Stream	14	10	17	18
Description				
Vapour frac.	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000
Temperature C	35.0000*	83.4000*	105.1966	118.6173
Pressure Kpa	151.6847*	151.6847	127.0000	190.0000
Molar Flow Kgmole/h	58.1168*	5862.6958	125.9813	786.9926
Mass Flow Kg/h	1152.0901	109814.6875	2282.1138	14180.9316
LiqVol Flow M3/h	1.2081	111.8064	2.2929	14.2098
Enthalpy KJ/h	-1.95655E+06	-1.75791E+08	-3.59312E+06	-2.16985E+07
Density Kg/m3	955.9274	859.1813	940.5702	931.9652
Hole Wt.	19.8237	18.7311	18.1147	18.0191
Spec. Heat KJ/kgmole-C	79.9778	77.0462	75.8579	76.1275
Therm Cond Watt/m-K	0.5793	---	0.6817	0.6893
Viscosity Cp	0.6461	---	0.2545	0.2095
Z Factor	0.0012	---	0.0008	0.0011
Sur Tension Dyne/cm	67.1586	---	57.4420	55.0144
Std Density Kg/m3	971.7656	---	1012.0317	1014.8098
HydroquinoneKg/h	0.2250*	23.3409	0.0001	3.1987
AcrylonitrilKg/h	132.9906*	5757.4227	0.0077	0.0000
AcetoNitrilaKg/h	0.0950*	184.3811	22.3516	0.8995
Acrolein Kg/h	0.9195*	22.4255	0.0000	0.0000
HCN Kg/h	40.5165*	737.8043	0.0000	0.0000
H2O Kg/h	968.7473*	103065.6578	2259.7544	14176.8333
Oxygen Kg/h	0.0098*	0.9515	0.0000	0.0000
Nitrogen Kg/h	0.0733*	12.8192	0.0000	0.0000
CO2 Kg/h	0.1021*	5.4889	0.0000	0.0000
Propane Kg/h	0.0000*	2.0623	0.0000	0.0000
CO Kg/h	0.0111*	0.6492	0.0000	0.0000
Propene Kg/h	0.0000*	1.6842	0.0000	0.0000
Ammonia Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000
Methanol Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000
Total, Kg/h	1152.0901	109814.6875	2282.1138	14180.9316

Stream	100	20	151	LIG
Description				
Vapour frac.	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
Temperature C	118.6173	38.0000*	35.0164	35.0000
Pressure Kpa	190.0000	108.0000*	134.0000*	104.0000
Molar Flow Kgmole/h	11271.4844	121.5570*	220.9763	0.8218
Mass Flow Kg/h	203102.4688	3054.5061	9186.1982	26.4474
LiqVol Flow M3/h	203.5165	3.4870	11.3594	0.0331
Enthalpy KJ/h	-3.10772E+08	-3.64179E+06	-6.15184E+06	7906.9883
Density Kg/m3	931.9652	861.8618	792.9245	1.3142
Hole Wt.	18.0191	25.1282	41.5710	32.1809
Spec. Heat KJ/kgmole-C	76.1275	84.0120	115.8979	37.0201
Therm Cond Watt/m-K	0.6893	0.4573	0.3453	0.2222
Viscosity Cp	0.2095	0.5166	0.3165	0.0115
Z Factor	0.0011	0.0012	0.0027	0.9940
Sur Tension Dyne/cm	55.0144	56.2559	35.5144	---
Std Density Kg/m3	1014.8098	881.0173	813.1177	---
HydroquinoneKg/h	45.8124	0.0000*	0.8753	0.0000
AcrylonitrilKg/h	0.0000	1.4713*	7430.8593	6.5811
AcetoNitrilaKg/h	12.8828	1539.0446*	2.1221	0.0014
Acrolein Kg/h	0.0000	0.0002*	25.3676	0.0584
HCN Kg/h	0.0000	0.0003*	819.9732	3.8682
H2O Kg/h	203043.7796	1513.9897*	898.5386	0.7661
Oxygen Kg/h	0.0000	0.0000*	0.6758	0.8758
Nitrogen Kg/h	0.0000	0.0000*	1.1747	11.6450
CO2 Kg/h	0.0000	0.0000*	3.5852	1.9050
Propane Kg/h	0.0000	0.0000*	1.9775	0.0767
CO Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0566	0.5926
Propene Kg/h	0.0000	0.0000*	1.5919	0.0771
Ammonia Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000
Methanol Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000
Total, Kg/h	203102.4688	3054.5061	9186.1982	26.4474

Stream	26	CIANHID	28	REB
Description				
Vapour frac.	0.0000*	1.0000	0.0000	2.0000*
Temperature C	40.0000*	27.7460	90.6186	0.0000*
Pressure Kpa	151.0000*	110.8150	150.0000	0.0000*
Molar Flow Kgmole/h	370.9630	29.3990	136.0078	0.0000*
Mass Flow Kg/h	17726.9512*	795.9721	7217.7754	0.0000*
LiqVol Flow M3/h	21.8345	1.1458	8.9658	0.0000*
Enthalpy KJ/h	-8.90788E+06	257507.5175	-2.13842E+06	1.06482E+07
Density Kg/m3	787.9816	1.2270	725.4778	0.0000
Hole Wt.	47.7863	27.0748	53.0689	0.0000
Spec. Heat KJ/kgmole-C	116.6782	36.9175	131.0698	0.0000
Therm Cond Watt/m-K	0.2090	0.0130	0.1461	---
Viscosity Cp	0.3155	0.0053	0.1993	---
Z Factor	0.0035	0.9774	0.0036	---
Sur Tension Dyne/cm	29.7434	---	17.3081	---
Std Density Kg/m3	813.0782	---	806.7827	---
HydroquinoneKg/h	1.8133*	0.0000	1.8786	0.0000*
AcryloNitrilKg/h	16599.9971*	0.0186	7214.9137	0.0000*
AcetoNitrileKg/h	2.1400*	0.0220	0.5785	0.0000*
Acrolein Kg/h	25.0000*	0.0001	0.0058	0.0000*
HCN Kg/h	180.0000*	790.5584	0.0000	0.0000*
H2O Kg/h	917.9999*	0.0426	0.0005	0.0000*
Oxygen Kg/h	0.0000*	0.0739	0.0000	0.0000*
Nitrogen Kg/h	0.0000*	1.1449	0.0000	0.0000*
CO2 Kg/h	0.0000*	3.5806	0.0000	0.0000*
Propane Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000*
CO Kg/h	0.0000*	0.5530	0.0000	0.0000*
Propene Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000*
Ammonia Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000*
Methanol Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000*
Total: Kg/h	17726.9512*	795.9721	7217.7754	0.0000*

Stream	25	15A	H2O	301
Description				
Vapour frac.	0.0000	0.0009	2.0000*	0.0000
Temperature C	77.9274	60.0000*	0.0000*	45.9280
Pressure Kpa	133.7526	133.5000*	0.0000*	34.0000
Molar Flow Kgmole/h	422.0044	216.1627	0.0000*	5.7291
Mass Flow Kg/h	18691.2813	8962.3633*	0.0000*	304.0000
LiqVol Flow M3/h	22.8248	11.0826	0.0000*	0.3776
Enthalpy KJ/h	-0.78227E+06	-5.39271E+06	7.00416E+06	-122429.7940
Density Kg/m3	756.0652	579.5968	0.0000	774.7248
Hole Wt.	44.2917	41.4612	0.0000	53.0621
Spec. Heat KJ/kgmole-C	116.8367	119.1710	0.0000	123.4278
Therm Cond Watt/m-K	0.2320	---	---	0.1645
Viscosity Cp	0.2398	---	---	0.2802
Z Factor	0.0027	---	---	0.0009
Sur Tension Dyne/cm	29.2648	---	---	22.5329
Std Density Kg/m3	820.4285	---	---	806.7427
HydroquinoneKg/h	1.9112	0.8765*	0.0000*	0.0000
AcryloNitrilKg/h	16625.8850	7226.2063*	0.0000*	303.9631
AcetoNitrileKg/h	3.3615	2.1980*	0.0000*	0.7324
Acrolein Kg/h	50.3586	25.3645*	0.0000*	0.0041
HCN Kg/h	209.2076	819.7660*	0.0000*	0.0000
H2O Kg/h	1869.5569	822.0000*	0.0000*	0.0003
Oxygen Kg/h	0.0000	0.0739*	0.0000*	0.0000
Nitrogen Kg/h	0.0000	1.1449*	0.0000*	0.0000
CO2 Kg/h	0.0000	3.5806*	0.0000*	0.0000
Propane Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000*	0.0000
CO Kg/h	0.0000	0.5530*	0.0000*	0.0000
Propene Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000*	0.0000
Ammonia Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000*	0.0000
Methanol Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000*	0.0000
Total: Kg/h	18691.2813	8962.3633*	0.0000*	304.0000

Stream	33	A.EHF	V	ACRILO
Description				
Vapour frac.	0.0000	2.0000*	2.0000*	0.0000
Temperature C	63.3488	0.0000*	0.0000*	49.8703
Pressure Kpa	64.0000	0.0000*	0.0000*	39.5263
Molar Flow Kgmole/h	12.4912	0.0000*	0.0000*	117.7874
Mass Flow Kg/h	663.7750	0.0000*	0.0000*	6250.0000
LiqVol Flow H3/h	0.8241	0.0000*	0.0000*	7.7640
Enthalpy KJ/h	-244206.1891	6.50678E+06	5.81897E+06	-2.45962E+06
Density Kg/m3	756.5185	0.0000	0.0000	770.5380
Mole Wt.	53.1394	0.0000	0.0000	53.0617
Spec. Heat KJ/kgmole-C	126.2165	0.0000	0.0000	124.0275
Therm Cond Watt/m-K	0.1576	---	---	0.1630
Viscosity Cp	0.2485	---	---	0.2713
Z Factor	0.0016	---	---	0.0010
Sur Tension Dyne/cm	20.5226	---	---	22.0648
Std Density Kg/m3	807.1983	---	---	806.7397
HydroquinoneKg/h	1.8786	0.0000*	0.0000*	0.0000
AcrylonitrilKg/h	661.7982	0.0000*	0.0000*	6242.1522
AcetonitrileKg/h	0.0000	0.0000*	0.0000*	0.8458
Acrolein Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000*	0.0017
HCN Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000*	0.0000
H2O Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000*	0.0001
Oxygen Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000*	0.0000
Nitrogen Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000*	0.0000
CO2 Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000*	0.0000
Propane Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000*	0.0000
CO Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000*	0.0000
Propene Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000*	0.0000
Ammonia Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000*	0.0000
Methanol Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000*	0.0000
Total: Kg/h	663.7750	0.0000*	0.0000*	6250.0000

Stream	HQ9	HQ13	HQ106	131
Description				
Vapour frac.	0.0000	0.0000	0.0000	0.9985
Temperature C	21.0000*	21.0000*	21.0000*	76.2234
Pressure Kpa	151.6847*	104.0000*	115.0000*	104.0000
Molar Flow Kgmole/h	0.2854	0.2854	0.2854	279.8936
Mass Flow Kg/h	15.7140*	15.7140*	15.7140*	10364.2480
LiqVol Flow H3/h	0.0193	0.0193	0.0193	12.6001
Enthalpy KJ/h	-9570.8714	-9570.8714	-9570.8714	3.67348E+06
Density Kg/m3	812.2511	812.2151	812.2234	1.3506
Mole Wt.	55.0607	55.0607	55.0607	37.0292
Spec Heat KJ/kgmole-C	121.2440	121.2440	121.2440	53.8817
Therm Cond Watt/m-K	0.1754	0.1754	0.1754	---
Viscosity Cp	0.6526	0.6526	0.6526	---
Z Factor	0.0042	0.0029	0.0032	---
Sur Tension Dyne/cm	26.7897	26.7897	26.7897	---
Std Density Kg/m3	818.1765	818.1765	818.1765	---
HydroquinoneKg/h	1.1000*	1.1000*	1.1000*	1.1001
AcrylonitrilKg/h	14.6140*	14.6140*	14.6140*	7570.2752
AcetonitrileKg/h	0.0000*	0.0000*	0.0000*	2.2177
Acrolein Kg/h	0.0000*	0.0000*	0.0000*	26.3450
HCN Kg/h	0.0000*	0.0000*	0.0000*	872.7206
H2O Kg/h	0.0000*	0.0000*	0.0000*	1867.7379
Oxygen Kg/h	0.0000*	0.0000*	0.0000*	0.9613
Nitrogen Kg/h	0.0000*	0.0000*	0.0000*	12.8925
CO2 Kg/h	0.0000*	0.0000*	0.0000*	5.5911
Propane Kg/h	0.0000*	0.0000*	0.0000*	2.0623
CO Kg/h	0.0000*	0.0000*	0.0000*	0.6603
Propene Kg/h	0.0000*	0.0000*	0.0000*	1.6842
Ammonia Kg/h	0.0000*	0.0000*	0.0000*	0.0000
Methanol Kg/h	0.0000*	0.0000*	0.0000*	0.0000
Total: Kg/h	15.7140*	15.7140*	15.7140*	10364.2480



Stream	331	NORX	19	191
Description				
Vapour frac.	0.0000	2.0000*	1.0000	0.0000
Temperature C	63.4141	0.0000*	92.5851	38.0000*
Pressure Kpa	152.0000*	0.0000*	108.0000	108.0000
Molar Flow Kgmole/h	12.4912	0.0000*	141.6917	141.6917
Mass Flow Kg/h	663.7750	0.0000*	3560.3420	3560.3420
LiqVol Flow H3/h	0.8241	0.0000*	4.0644	4.0644
Enthalpy KJ/h	-244103.2343	102.9548	1.82609E+06	-4.24507E+06
Density Kg/m3	756.5429	0.0000	0.9031	861.8717
Mole Wt.	53.1394	0.0000	25.1274	25.1274
Spec. Heat KJ/kgmole-C	126.2272	0.0000	41.9750	84.0111
Therm Cond Watt/m-K	0.1576	---	0.0205	0.4573
Viscosity Cp	0.2484	---	0.0083	0.5166
Z Factor	0.0038	---	0.9882	0.0012
Sur Tension Dyne/cm	20.5149	---	---	56.2575
Std Density Kg/m3	807.1983	---	---	881.0271
HydroquinoneKg/h	1.8786	0.0000*	0.0000	0.0000
AcryloNitrilKg/h	661.7982	0.0000*	1.7148	1.7148
AcetoNitrileKg/h	0.0984	0.0000*	1793.7714	1793.7714
Acrolein Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000
HCN Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0003	0.0003
H2O Kg/h	0.0000	0.0000*	1764.8552	1764.8552
Oxygen Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000
Nitrogen Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000
CO2 Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000
Propane Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000
CO Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000
Propene Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0709
Ammonia Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000
Methanol Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000
Total: Kg/h	663.7750	0.0000*	3560.3420	3560.3420

Stream	CW	200	VR	21
Description				
Vapour frac.	2.0000*	0.0000	1.0000	0.0000
Temperature C	0.0000*	38.0000	38.0000	38.0000
Pressure Kpa	0.0000*	108.0000	108.0000	108.0000
Molar Flow Kgmole/h	0.0000*	141.6917	0.0000	20.1202
Mass Flow Kg/h	0.0000*	3560.3420	0.0000	505.5686
LiqVol Flow H3/h	0.0000*	4.0644	0.0000	0.5771
Enthalpy KJ/h	6.07117E+06	-4.24507E+06	0.0000	-602801.3037
Density Kg/m3	0.0000	861.8717	1.0614	861.8717
Mole Wt.	0.0000	25.1274	24.7021	25.1274
Spec. Heat KJ/kgmole-C	0.0000	84.0111	0.0000	84.0111
Therm Cond Watt/m-K	---	0.4573	0.0167	0.4573
Viscosity Cp	---	0.5166	0.0070	0.5166
Z Factor	---	0.0012	0.9716	0.0012
Sur Tension Dyne/cm	---	56.2575	---	56.2575
Std Density Kg/m3	---	881.0271	---	881.0271
HydroquinoneKg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000
AcryloNitrilKg/h	0.0000*	1.7148	0.0000	0.2435
AcetoNitrileKg/h	0.0000*	1793.7714	0.0000	254.7156
Acrolein Kg/h	0.0000*	0.0002	0.0000	0.0000
HCN Kg/h	0.0000*	0.0003	0.0000	0.0000
H2O Kg/h	0.0000*	1764.8552	0.0000	250.6095
Oxygen Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000
Nitrogen Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000
CO2 Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000
Propane Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000
CO Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000
Propene Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000
Ammonia Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000
Methanol Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000
Total: Kg/h	0.0000*	3560.3420	0.0000	505.5686

Stream		201	14A	15	15B
Description					
Vapour frac.		0.0000	0.0000	0.0000	0.0004
Temperature C		38.0000	35.0000	35.0000	60.0000*
Pressure Kpa		108.0000	104.0000	104.0000	134.0000*
Molar Flow Kgmole/h		121.5715	58.0955	220.9763	220.9763
Mass Flow Kg/h		3054.7732	1151.6028	9186.1982	9186.1982
LiqVol Flow M3/h		3.4872	1.2076	11.3594	11.3594
Enthalpy KJ/h		-3.64227E+06	-1.95588E+06	-6.15231E+06	-5.49972E+06
Density Kg/m3		861.8717	956.0371	792.9152	658.2061
Hole Wt.		25.1274	19.8226	41.5710	41.5710
Spec. Heat KJ/kgmole-C		84.0111	79.9756	115.8960	119.1415
Therm Cond Watt/m-K		0.4573	0.5793	0.2453	---
Viscosity Cp		0.5166	0.6462	0.3166	---
Z Factor		0.0012	0.0008	0.0021	---
Sur Tension Dyne/cm		56.2575	67.1601	35.5168	---
Std Density Kg/m3		881.0271	971.8161	813.1177	---
HydroquinoneKg/h		0.0000	0.2249	0.8753	0.8753
AcryloNitrilKg/h		1.4713	132.8345	7430.8593	7430.8593
AcetoNitrileKg/h		1539.0558	0.0942	2.1221	2.1221
Acrolein Kg/h		0.0002	0.9190	25.3676	25.3676
HCN Kg/h		0.0003	48.8791	819.9732	819.9732
H2O Kg/h		1514.2457	968.4333	898.5386	898.5386
Oxygen Kg/h		0.0000	0.0097	0.0758	0.0758
Nitrogen Kg/h		0.0000	0.0728	1.1747	1.1747
CO2 Kg/h		0.0000	0.1009	3.5852	3.5852
Propane Kg/h		0.0000	0.0081	1.9775	1.9775
CO Kg/h		0.0000	0.0110	0.0566	0.0566
Propene Kg/h		0.0000	0.0152	1.5919	1.5919
Ammonia Kg/h		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Methanol Kg/h		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Total, Kg/h		3054.7732	1151.6028	9186.1982	9186.1982

Stream		M	V112	14B	M1
Description					
Vapour frac.		2.0000*	2.0000*	0.0000	2.0000*
Temperature C		0.0000*	0.0000*	35.0000*	0.0000*
Pressure Kpa		0.0000*	0.0000*	151.6847*	0.0000*
Molar Flow Kgmole/h		0.0000*	0.0600*	58.0955	0.0000*
Mass Flow Kg/h		0.0000*	0.0000*	1151.6028	0.0000*
LiqVol Flow M3/h		0.0000*	0.0000*	1.2076	0.0000*
Enthalpy KJ/h		463.5322	652124.2500	-1.95580E+06	41.7562
Density Kg/m3		0.0000	0.0000	955.9744	0.0000
Hole Wt.		0.0000	0.0000	19.8226	0.0000
Spec. Heat KJ/kgmole-C		0.0000	0.0000	79.9756	0.0000
Therm Cond Watt/m-K		---	---	0.5793	---
Viscosity Cp		---	---	0.6461	---
Z Factor		---	---	0.0012	---
Sur Tension Dyne/cm		---	---	67.1601	---
Std Density Kg/m3		---	---	971.8161	---
HydroquinoneKg/h		0.0000*	0.0000*	0.2249	0.0000*
AcryloNitrilKg/h		0.0000*	0.0000*	132.8345	0.0000*
AcetoNitrileKg/h		0.0000*	0.0000*	0.0942	0.0000*
Acrolein Kg/h		0.0000*	0.0000*	0.9190	0.0000*
HCN Kg/h		0.0000*	0.0000*	48.8791	0.0000*
H2O Kg/h		0.0000*	0.0000*	968.4333	0.0000*
Oxygen Kg/h		0.0000*	0.0000*	0.0097	0.0000*
Nitrogen Kg/h		0.0000*	0.0000*	0.0728	0.0000*
CO2 Kg/h		0.0000*	0.0000*	0.1009	0.0000*
Propane Kg/h		0.0000*	0.0000*	0.0081	0.0000*
CO Kg/h		0.0000*	0.0000*	0.0110	0.0000*
Propene Kg/h		0.0000*	0.0000*	0.0152	0.0000*
Ammonia Kg/h		0.0000*	0.0000*	0.0000	0.0000*
Methanol Kg/h		0.0000*	0.0000*	0.0000	0.0000*
Total, Kg/h		0.0000*	0.0000*	1151.6028	0.0000*

Stream	251	W117	261	262
Description				
Vapour frac.	0.0000	2.0000*	0.0000	0.0000
Temperature C	41.0000*	0.0000*	41.0000	41.0292
Pressure Kpa	105.7526	0.0000*	105.7526	151.0000*
Molar Flow Kgmole/h	422.0044	0.0000*	400.6520	400.6520
Mass Flow Kg/h	18691.2813	0.0000*	18272.2656	18272.2656
LiqVol Flow M3/h	22.8248	0.0000*	22.3918	22.3918
Enthalpy KJ/h	-1.05660E+07	1.78373E+06	-9.86209E+06	-9.86070E+06
Densit/ Kg/m3	794.6929	0.0000	791.4688	791.4814
Mole Wt.	44.2917	0.0000	45.6063	45.6063
Spec. Heat KJ/kgmole-C	112.1161	0.0000	113.9388	113.9423
Therm Cond Watt/m-K	0.2427	---	0.2293	0.2293
Viscosity Cp	0.3326	---	0.3244	0.3243
Z Factor	0.0023	---	0.0023	0.0033
Sur Tension Dyne/cm	34.2146	---	32.4618	32.4579
Std Density Kg/m3	820.4285	---	817.3464	817.3464
HydroquinoneKg/h	1.9112	0.0000*	1.8177	1.8177
AcryloNitrilKg/h	16625.8850	0.0000*	16575.4507	16575.4507
AcetoNitrileKg/h	3.3615	0.0000*	3.3344	3.3344
Acrolein Kg/h	50.3586	0.0000*	50.0384	50.0384
HCN Kg/h	209.2076	0.0000*	207.0231	207.0231
H2O Kg/h	1800.5569	0.0000*	1434.6096	1434.6096
Oxygen Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000
Nitrogen Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000
CO2 Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000
Propane Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000
CO Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000
Propene Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000
Ammonia Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000
Methanol Kg/h	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000
Total: Kg/h	18691.2813	0.0000*	18272.2656	18272.2656

Stream	W119	27	LIG1	HQPRU
Description				
Vapour frac.	2.0000*	0.0000	1.0000	0.0000
Temperature C	0.0000*	41.0000	41.0000	21.0000*
Pressure Kpa	0.0000*	105.7526	105.7526	108.0000*
Molar Flow Kgmole/h	0.0000*	21.3524	0.0000	0.0013
Mass Flow Kg/h	0.0000*	419.0164	0.0000	0.0710*
LiqVol Flow M3/h	0.0000*	0.4330	0.0000	0.0001
Enthalpy KJ/h	1392.8917	-703922.1616	0.0000	-43.3075
Density Kg/m3	0.0000	966.3595	2396.3083	812.2882
Mole Wt.	0.0000	19.6239	43.1335	55.0732
Spec. Heat KJ/kgmole-C	0.0000	77.9149	0.0000	121.2525
Therm Cond Watt/m-K	---	0.6004	0.2385	0.1754
Viscosity Cp	---	0.6332	0.6492	0.6552
Z Factor	---	0.0008	0.9007	0.0030
Sur Tension Dyne/cm	---	67.1033	---	26.7977
Std Density Kg/m3	---	986.6962	---	818.2458
HydroquinoneKg/h	0.0000*	0.0935	0.0000	0.0050*
AcryloNitrilKg/h	0.0000*	50.4351	0.0000	0.0660*
AcetoNitrileKg/h	0.0000*	0.0270	0.0000	0.0000*
Acrolein Kg/h	0.0000*	0.3200	0.0000	0.0000*
HCN Kg/h	0.0000*	2.1845	0.0000	0.0000*
H2O Kg/h	0.0000*	365.9562	0.0000	0.0000*
Oxygen Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000*
Nitrogen Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000*
CO2 Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000*
Propane Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000*
CO Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000*
Propene Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000*
Ammonia Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000*
Methanol Kg/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000*
Total: Kg/h	0.0000*	419.0164	0.0000	0.0710*

Stream	ACUA	101	332	A108
Description				
Vapour frac.	0.0319	0.0000	0.0000	0.0000*
Temperature C	40.0000*	118.6173	63.4141*	118.6173*
Pressure Kpa	28.9800	190.0000	152.0000*	190.0000*
Molar Flow Kgmole/h	29.6593	2398.5718	12.4912*	8872.9679*
Mass Flow Kg/h	561.1182	43220.2031	663.7750	159883.1875
LiqVol Flow M3/h	0.5788	43.3083	0.8241	160.2091
Enthalpy KJ/h	-952819.0114	-6.61323E+07	-244103.2587	-2.44641E+08
Density Kg/m3	6.3910	931.9652	756.5429	931.9652
Hole Wt.	18.3676	18.0191	53.1394	18.0191
Spec. Heat KJ/kgmole-C	76.0977	76.1275	126.2272	76.1275
Therm Cond Watt/m-K	---	0.6893	0.1576	0.6893
Viscosity Cp	---	0.2095	0.2484	0.2095
Z Factor	---	0.0011	0.0038	0.0011
Sur Tension Dyne/cm	---	55.0144	20.5149	55.0144
Std Density Kg/m3	---	1014.8098	807.1983	1014.8098
HydroquinoneKg/h	0.0044	9.7489	1.8786*	36.0637*
AcryloNitrilKg/h	---	0.0000	661.7982*	0.0000*
AcetoNitrileKg/h	1.1944	2.7415	3.0222*	10.1404*
Acrolein Kg/h	25.0386	0.0000	0.0000*	0.0000*
HCN Kg/h	27.0231	0.0000	0.0000*	0.0000*
H2O Kg/h	516.6007	43207.7145	0.0000*	159836.9886*
Oxygen Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000*
Nitrogen Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000*
CO2 Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000*
Propane Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000*
CO Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000*
Propene Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000*
Ammonia Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000*
Methanol Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000*
Total: Kg/h	561.1182	43220.2031	663.7750	159883.1875

Stream	102
Description	
Vapour frac.	0.0000
Temperature C	118.6173
Pressure Kpa	190.0000
Molar Flow Kgmole/h	8872.9121
Mass Flow Kg/h	159882.2500
LiqVol Flow M3/h	160.2082
Enthalpy KJ/h	-2.44639E+08
Density Kg/m3	931.9652
Hole Wt.	18.0191
Spec. Heat KJ/kgmole-C	76.1275
Therm Cond Watt/m-K	0.6893
Viscosity Cp	0.2095
Z Factor	0.0011
Sur Tension Dyne/cm	55.0144
Std Density Kg/m3	1014.8098
HydroquinoneKg/h	36.0635
AcryloNitrilKg/h	0.0000
AcetoNitrileKg/h	10.1414
Acrolein Kg/h	0.0000
HCN Kg/h	0.0000
H2O Kg/h	159836.0562
Oxygen Kg/h	0.0000
Nitrogen Kg/h	0.0000
CO2 Kg/h	0.0000
Propane Kg/h	0.0000
CO Kg/h	0.0000
Propene Kg/h	0.0000
Ammonia Kg/h	0.0000
Methanol Kg/h	0.0000
Total: Kg/h	159882.2500

# RESULTADOS DE LAS TORRES DE DESTILACION

TORRE

ADA-103

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to C.PQ.INDEPENDENCIA-PENEX  
Date 92/07/02 Version 386|C1.51 Case Name ACRILO.SIM  
Time 17:01:10 Prop Pkg MRTL Column Name ADA-103

\*\*\*\* Column Input \*\*\*\*

Number of Ideal Stages 51  
Stage 1 Pressure 110.316 Kpa  
Stage 2 Pressure 112.000 Kpa  
Stage 51 Pressure 161.685 Kpa  
Stage 1 Temperature Estimate 37.000 C  
Stage 3 Temperature Estimate 26.800 C  
Stage 34 Temperature Estimate 3.000 C  
Stage 51 Temperature Estimate 21.800 C  
Feed stream 375 enters on stage 1  
Feed stream AD103 enters on stage 4  
Feed stream FEED enters on stage 51  
Overhead Vapour Estimated Flow 1611.8000 Kgmole/h  
Side liquid draw from stage 3 to stream A105  
Overhead vapour product goes to stream VENTED  
Bottom liquid product goes to stream ORGANIC  
Damping Factor is 0.18000

\*\*\*\* Specifications \*\*\*\*

1: Flow of the stage 3 Side liquid is to be 102045.00 Kg/h

Hyprotech's Process Simulator HYSIII - Licensed to C.PQ.INDEPENDENCIA-PEMEX  
 Date 92/08/18 Version 386|C1.51 Case Name ACRILO.SIH  
 Time 18:13:01 Prop Pkg NRTL Column Name ADA-103

\*\*\*\* Column Feeds \*\*\*\*

Feed Stream Name Enters on stage	375 1	AD103 4	FEED 51
Liquid Fraction	1.0000	1.0000	0.0000
Temperature - C	37.80	1.70	35.00
Pressure - Kpa	190.00	112.81	150.00
Flowrate - Kg/h	103521.17	102044.92	51530.59
Enthalpy - KJ/h	-193582430.3	-206230076.5	16033209.1
Hydroquinone - Kg/h	23.3505	22.2197	0.0000
Acrylonitril - Kg/h	0.0000	0.0000	5157.4125
AcetoNitril - Kg/h	6.5657	4.1928	180.6332
Acrolein - Kg/h	0.0000	0.0000	22.4255
HCN - Kg/h	0.0000	0.0000	737.8043
H2O - Kg/h	103491.2579	102001.9056	1140.3558
Oxygen - Kg/h	0.0000	0.7080	1471.9999
Nitrogen - Kg/h	0.0000	9.0714	39097.7432
CO2 - Kg/h	0.0000	3.4959	1769.1900
Propane - Kg/h	0.0000	0.8366	614.0000
CO - Kg/h	0.0000	0.4967	563.0191
Propene - Kg/h	0.0000	0.8901	176.0000
Ammonia - Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000
Methanol - Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000



\*\*\*\* Products \*\*\*\*

Leaving from stage Product Phase Assigned to Stream Name	1 Vapour VENTEO	3 Liquid A105	51 Liquid ORGANIC
Temperature - C	35.93	26.32	23.98
Pressure - Kpa	110.32	112.81	151.68
Hydroquinone - Kg/h	0.000	23.329	23.341
Acrylonitril - Kg/h	0.000	0.000	5757.422
Acetone - Kg/h	2.852	4.158	164.381
Acrolein - Kg/h	0.000	0.000	22.426
HCN - Kg/h	0.000	0.000	737.804
H2O - Kg/h	1566.124	1.020E+05	1.030E+05
Oxygen - Kg/h	1471.048	0.708	0.951
Nitrogen - Kg/h	39084.922	9.074	12.819
CO2 - Kg/h	1763.700	3.498	5.489
Propane - Kg/h	611.948	0.826	2.062
CO - Kg/h	562.370	0.497	0.649
Propene - Kg/h	174.323	0.882	1.684
Ammonia - Kg/h	0.000	0.000	0.000
Methanol - Kg/h	0.000	0.000	0.000
<b>Total Flow - Kg/h</b>	<b>45237.29</b>	<b>102044.71</b>	<b>109814.69</b>

**TORRE**

**ADA-104**

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to C.PQ.INDEPENDENCIA-PENEX  
Date 92/07/02 Version 386|C1.51 Case Name ACRILO.SIM  
Time 17:01:10 Prop Pkg NRTL Column Name AOA-104

\*\*\*\* Column Input \*\*\*\*

Number of Ideal Stages 64  
Stage 1 Pressure 104.000 Kpa  
Stage 44 Pressure 150.000 Kpa  
Stage 64 Pressure 190.000 Kpa  
Stage 1 Temperature Estimate 75.000 C  
Stage 64 Temperature Estimate 120.000 C  
Feed stream 379S enters on stage 1  
Feed stream H000H enters on stage 2  
Feed stream 12 enters on stage 22  
Feed stream 332 enters on stage 29  
Feed stream 17 enters on stage 45  
Feed stream R104 enters on stage 64  
Overhead Vapour Estimated Flow 9381.0000 Kg/h  
Side Liquid draw from stage 64 to stream 100  
Side Vapour draw from stage 44 to stream 161  
Side Exchanger on stage 64 is energy stream VAPOR  
Overhead vapour product goes to stream 13  
Bottom liquid product goes to stream 18  
Damping Factor is -0.20000

\*\*\*\* Specifications \*\*\*\*

1: Temperature on stage 33 is to be 96.000 C  
2: Flow of the stage 44 Side Vapour is to be 2786.00 Kg/h  
3: Flow of the stage 64 Side liquid is to be 203102.00 Kg/h

\*\*\*\* Column Feeds \*\*\*\*

Feed Stream Name Enters on stage	179S 1	HOPKJ 2	12 22
Liquid Fraction	1.0000	1.0000	1.0000
Temperature - C	39.00	21.00	76.61
Pressure - Kpa	190.00	108.00	151.68
Flowrate - Kg/h	56362.02	0.07	177891.50
Enthalpy - KJ/h	-105109923.2	-42.3	-207500703.3
Hydroquinone - Kg/h	12.7132	0.0050	24.6659
AcryloNitril - Kg/h	0.0000	0.0660	6894.0259
AcetoNitrile - Kg/h	3.5747	0.0000	265.4762
Acrolain - Kg/h	0.0000	0.0000	26.3450
HCN - Kg/h	0.0000	0.0000	872.7206
H2O - Kg/h	56345.7307	0.0000	119784.4089
Oxygen - Kg/h	0.0000	0.0000	0.9613
Nitrogen - Kg/h	0.0000	0.0000	12.8925
CO2 - Kg/h	0.0000	0.0000	5.5911
Propane - Kg/h	0.0000	0.0000	2.0623
CO - Kg/h	0.0000	0.0000	0.6603
Propene - Kg/h	0.0000	0.0000	1.6842
Ammonia - Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000
Methanol - Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000

Feed Stream Name Enters on stage	332 29	17 45	R104 64
Liquid Fraction	1.0000	1.0000	1.0000
Temperature - C	63.41	105.20	118.62
Pressure - Kpa	152.00	127.00	190.00
Flowrate - Kg/h	663.78	2282.11	43220.46
Enthalpy - KJ/h	-244103.3	-3593123.3	-66132685.1
Hydroquinone - Kg/h	1.5766	0.0001	9.7489
AcryloNitril - Kg/h	661.7982	0.0077	0.0000
AcetoNitrile - Kg/h	0.0984	22.3516	2.7412
Acrolain - Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000
HCN - Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000
H2O - Kg/h	0.0000	2259.7544	43207.9632
Oxygen - Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000
Nitrogen - Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000
CO2 - Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000
Propane - Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000
CO - Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000
Propene - Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000
Ammonia - Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000
Methanol - Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000

\*\*\*\* Products \*\*\*\*

Leaving from stage Product Phase Assigned to Stream Name	1 Vapour 13	44 Vapour 161	64 Liquid 100
Temperature - C	75.77	110.08	118.52
Pressure - Kpa	104.00	150.00	190.00
Hydroquinone - Kg/h	0.000	0.000	45.812
AcryloNitril - Kg/h	7555.661	0.238	0.000
AcetoNitrile - Kg/h	2.218	278.242	12.883
Acrolein - Kg/h	26.345	0.000	0.000
HCH - Kg/h	872.721	0.000	0.000
H2O - Kg/h	1867.738	2509.507	2.030E+05
Oxygen - Kg/h	0.961	0.000	0.000
Nitrogen - Kg/h	12.892	0.000	0.000
CO2 - Kg/h	5.591	0.000	0.000
Propane - Kg/h	2.062	0.000	0.000
CO - Kg/h	0.660	0.000	0.000
Propene - Kg/h	1.684	0.000	0.000
Ammonia - Kg/h	0.000	0.000	0.000
Methanol - Kg/h	0.000	0.000	0.000
<b>Total Flow - Kg/h</b>	<b>10348.53</b>	<b>2787.99</b>	<b>203102.48</b>

Leaving from stage Product Phase Assigned to Stream Name	64 Liquid 12
Temperature - C	118.62
Pressure - Kpa	190.00
Hydroquinone - Kg/h	3.199
AcryloNitril - Kg/h	0.000
AcetoNitrile - Kg/h	0.899
Acrolein - Kg/h	0.000
HCH - Kg/h	0.000
H2O - Kg/h	14176.833
Oxygen - Kg/h	0.000
Nitrogen - Kg/h	0.000
CO2 - Kg/h	0.000
Propane - Kg/h	0.000
CO - Kg/h	0.000
Propene - Kg/h	0.000
Ammonia - Kg/h	0.000
Methanol - Kg/h	0.000
<b>Total Flow - Kg/h</b>	<b>14180.93</b>

TORRE

ADA-105

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to C.PQ.INDEPENDENCIA-PEMEX  
Date 92/05/16 Version 386|C1.51 Case Name ACRIL0.SIM  
Time 12:24:23 Prop Pkg NRTL Column Name ADA-105

\*\*\*\* Column Input \*\*\*\*

Number of Ideal Stages	13		
Stage 1 Pressure		108.000	Kpa
Stage 13 Pressure		126.000	Kpa
Stage 1 Temperature Estimate		94.000	C
Stage 13 Temperature Estimate		107.000	C
Feed stream 16 enters on stage	13		
Feed stream 20 enters on stage	1		
Overhead Vapour Estimated Flow		3640.0000	Kg/h
Overhead vapour product goes to stream	19		
Bottom liquid product goes to stream	17		

\*\*\*\* Specifications \*\*\*\*

\*\*\*\* Column Feeds \*\*\*\*

Feed Stream Name Enters on stage	16 13	20 1
Liquid Fraction	0.0000	1.0000
Temperature - C	110.08	38.00
Pressure - Kpa	150.00	100.00
Flowrate - Kg/h	2787.95	3054.51
Enthalpy - KJ/h	1874748.3	-3541703.2
Hydroquinone - Kg/h	0.0001	0.0000
AcryloNitril - Kg/h	0.2512	1.4713
AcetoNitrile - Kg/h	277.0783	1539.0446
Acrolein - Kg/h	0.0000	0.0002
HCN - Kg/h	0.0000	0.0003
H2O - Kg/h	2510.6200	1513.9897
Oxygen - Kg/h	0.0000	0.0000
Nitrogen - Kg/h	0.0000	0.0000
CO2 - Kg/h	0.0000	0.0000
Propane - Kg/h	0.0000	0.0000
CO - Kg/h	0.0000	0.0000
Propene - Kg/h	0.0000	0.0000
Ammonia - Kg/h	0.0000	0.0000
Methanol - Kg/h	0.0000	0.0000



\*\*\*\* Products \*\*\*\*

Leaving from stage Product Phase Assigned to Stream Name	1 Vapour 19	13 Liquid 17
Temperature - C	92.59	105.20
Pressure - Kpa	108.00	127.00
Hydroquinone - Kg/h	0.000	0.000
AcryloNitril - Kg/h	1.715	0.008
AcetoNitrile - Kg/h	1793.771	22.362
Acrolein - Kg/h	0.000	0.000
HCN - Kg/h	0.000	0.000
H2O - Kg/h	1764.855	2259.754
Oxygen - Kg/h	0.000	0.000
Nitrogen - Kg/h	0.000	0.000
CO2 - Kg/h	0.000	0.000
Propane - Kg/h	0.000	0.000
CO - Kg/h	0.000	0.000
Propene - Kg/h	0.000	0.000
Ammonia - Kg/h	0.000	0.000
Methanol - Kg/h	0.000	0.000
Total Flow - Kg/h	3560.34	2282.11

TORRE

ADA-106

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to C.PQ.INDEPENDENCIA-PEMEX  
Date 92/07/02 Version 386[C1.51 Case Name ACR10.SIM  
Time 17:01:10 Prop Pkg MRTL Column Name ADA-106

\*\*\*\* Column Input \*\*\*\*

Number of Ideal Stages 42  
Stage 1 Pressure 110.815 Kpa  
Stage 42 Pressure 150.000 Kpa  
Stage 1 Temperature Estimate 29.000 C  
Stage 42 Temperature Estimate 90.000 C  
Feed stream HQ106 enters on stage 3  
Feed stream IBM enters on stage 16  
Feed stream 26 enters on stage 26  
Estimated top stage reflux ratio is 3.0000  
Side liquid draw from stage 25 to stream 25  
Side Exchanger on stage 1 is energy stream H20  
Side Exchanger on stage 42 is energy stream REB  
Overhead vapour product goes to stream CIANHID  
Bottom liquid product goes to stream 28  
Damping Factor is -0.60000

\*\*\*\* Specifications \*\*\*\*

1: Flow of the stage 1 Vapour is to be 796.000 Kg/h  
2: Flow of the stage 1 Liquid is to be 3667.00 Kg/h  
3: Flow of the stage 25 Side liquid is to be 18691.00 Kg/h

\*\*\*\* Column Feeds \*\*\*\*

Feed Stream Name Enters on stage	HQ106 3	16A 16	26 26
Liquid Fraction	1.0000	0.9991	1.0000
Temperature - C	21.00	60.00	40.00
Pressure - Kpa	116.00	133.50	151.00
Enthalpy - KJ/h	15.71	8962.36	17726.95
Entropy - KJ/h	-9670.9	-5392711.4	-8907882.6
Hydroquinone - Kg/h	1.1000	0.8765	1.8133
AcryloNitril - Kg/h	14.6140	7226.2063	16699.9971
AcetoNitrile - Kg/h	0.0000	2.1980	2.1400
Acrolein - Kg/h	0.0000	25.3645	26.0000
HCN - Kg/h	0.0000	819.7660	180.0000
H2O - Kg/h	0.0000	882.6000	917.9999
Oxygen - Kg/h	0.0000	0.0739	0.0000
Nitrogen - Kg/h	0.0000	1.1449	0.0000
CO2 - Kg/h	0.0000	3.6806	0.0000
Propene - Kg/h	0.0000	0.2000	0.0000
CO - Kg/h	0.0000	0.5530	0.0000
Propene - Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000
Ammonia - Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000
Methanol - Kg/h	0.0000	0.0000	0.0000

\*\*\*\* Products \*\*\*\*

Leaving from stage Product Phase Assigned to Stream Name	1 Vapour CIANHID	26 Liquid 25	42 Liquid 28
Temperature - C	27.76	77.93	90.62
Pressure - Kpa	110.82	133.75	150.00
Hydroquinone - Kg/h	0.000	1.911	1.879
AcryloNitril - Kg/h	0.019	16626.886	7214.914
AcetoNitrile - Kg/h	0.000	3.361	0.977
Acrolein - Kg/h	0.000	60.369	0.006
HCN - Kg/h	790.658	209.208	0.000
H2O - Kg/h	0.043	1800.667	0.000
Oxygen - Kg/h	0.374	0.000	0.000
Nitrogen - Kg/h	1.146	0.000	0.000
CO2 - Kg/h	3.581	0.000	0.000
Propane - Kg/h	0.000	0.000	0.000
CO - Kg/h	0.663	0.000	0.000
Propene - Kg/h	0.000	0.000	0.000
Ammonia - Kg/h	0.000	0.000	0.000
Methanol - Kg/h	0.000	0.000	0.000
Total Flow - Kg/h	796.97	18691.28	7217.78

TORRE

ADA-107

HyproTech's Process Simulator HYSIM - licensed to C.PQ.INDEPENDENCIA=PERLX'  
Date 92/07/02 Version 386|C1.51 Case Name ACRIL0.SIM  
Time 17:01:10 Prop Pkg NRTL Column Name ADA-107

\*\*\*\* Column Input \*\*\*\*

Number of Ideal Stages 39  
Stage 1 Pressure 34.000 Kpa  
Stage 39 Pressure 64.000 Kpa  
Stage 1 Temperature Estimate 43.000 C  
Stage 39 Temperature Estimate 64.000 C  
Feed stream 28 enters on stage 29  
Side Liquid draw from stage 1 to stream 301  
Side Liquid draw from stage 8 to stream ACRIL0  
Side Exchanger on stage 1 is energy stream A.CMF  
Side Exchanger on stage 39 is energy stream V  
Bottom liquid product goes to stream 33

\*\*\*\* Specifications \*\*\*\*

1: Flow of the stage 1 Vapour is to be 0.0000E+00 Kg/h  
2: Flow of the stage 1 Side liquid is to be 304.000 Kg/h  
3: Reflux Ratio of stage 1 is to be 32.000  
4: Flow of the stage 8 Side liquid is to be 6250.00 Kg/h

\*\*\*\* Column Feeds \*\*\*\*

Feed Stream Name Enters on stage	28 29
Liquid Fraction	1.0000
Temperature - C	90.62
Pressure - Kpa	150.00
Flowrate - Kg/h	7217.78
Enthalpy - kJ/h	-2138426.1
Hydroquinone - Kg/h	1.8766
Acrylonitril - Kg/h	7214.9137
Acetonitrile - Kg/h	0.9765
Acrolein - Kg/h	0.0058
HCl - Kg/h	0.0000
H2O - Kg/h	0.0005
Oxygen - Kg/h	0.0000
Nitrogen - Kg/h	0.0000
CO2 - Kg/h	0.0000
Propane - Kg/h	0.0000
CO - Kg/h	0.0000
Propene - Kg/h	0.0000
Ammonia - Kg/h	0.0000
Methanol - Kg/h	0.0000



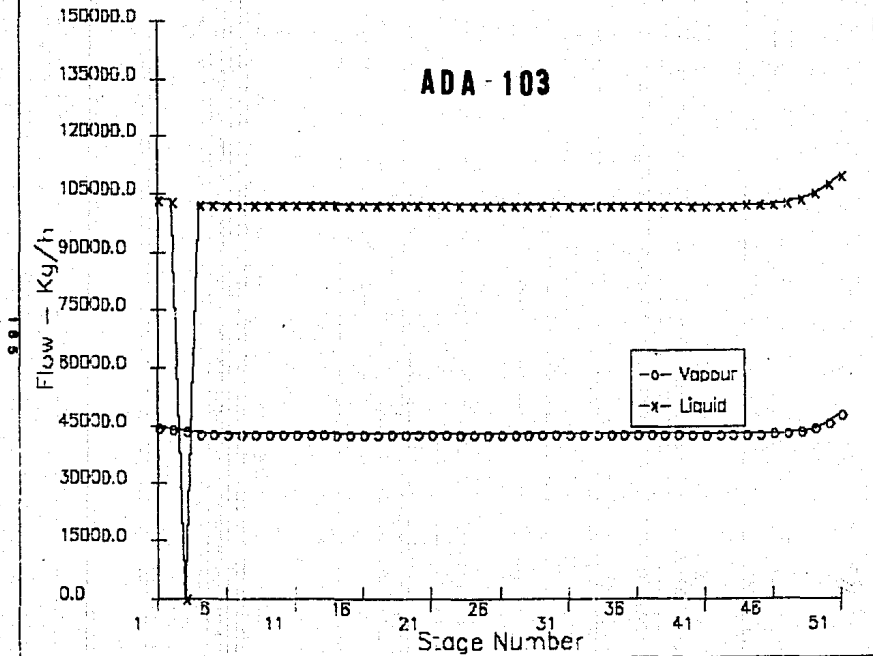
\*\*\*\* Products \*\*\*\*

Leaving from stage Product Phase Assigned to Stream Name	1 Liquid 301	8 Liquid ACRIL0	39 Liquid 33
Temperature - C	46.93	49.87	63.35
Pressure - Kpa	34.00	39.53	64.00
Hydroquinone - Kg/h	0.000	0.000	1.879
AcrylicNitril - Kg/h	303.943	6240.167	661.798
AcetoNitrile - Kg/h	0.032	0.846	0.098
Acrolein - Kg/h	0.004	0.002	0.000
HCN - Kg/h	0.000	0.000	0.000
H2O - Kg/h	0.000	0.000	0.000
Oxygen - Kg/h	0.000	0.000	0.000
Nitrogen - Kg/h	0.000	0.000	0.000
CO2 - Kg/h	0.000	0.000	0.000
Propane - Kg/h	0.000	0.000	0.000
CO - Kg/h	0.000	0.000	0.000
Propene - Kg/h	0.000	0.000	0.000
Ammonia - Kg/h	0.000	0.000	0.000
Methanol - Kg/h	0.000	0.000	0.000
<b>Total Flow - Kg/h</b>	<b>304.00</b>	<b>6250.00</b>	<b>663.78</b>

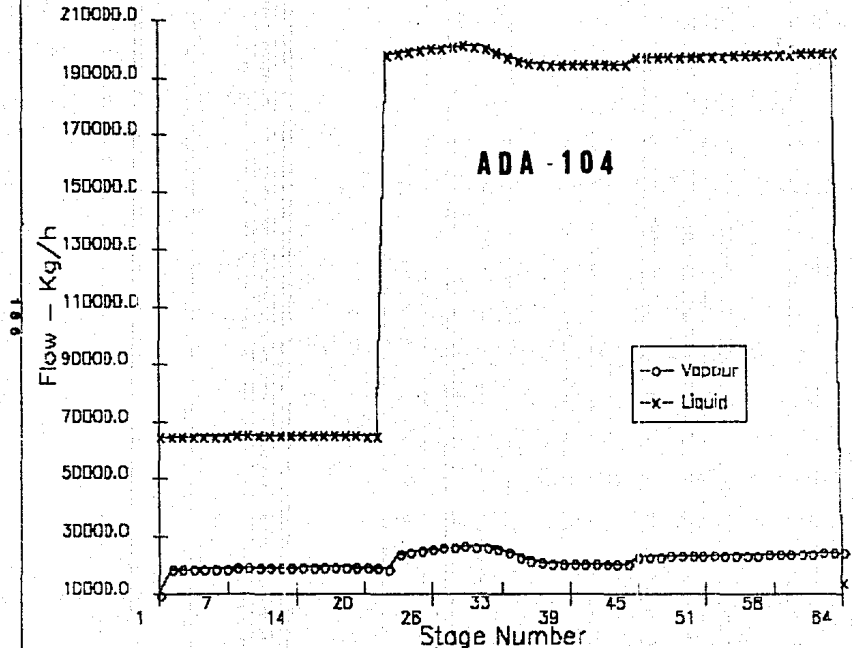
**PERFILES DE LOS FLUJOS**  
**EN LAS TORRES DE DESTILACION**

# Column Performance Plot

ADA - 103

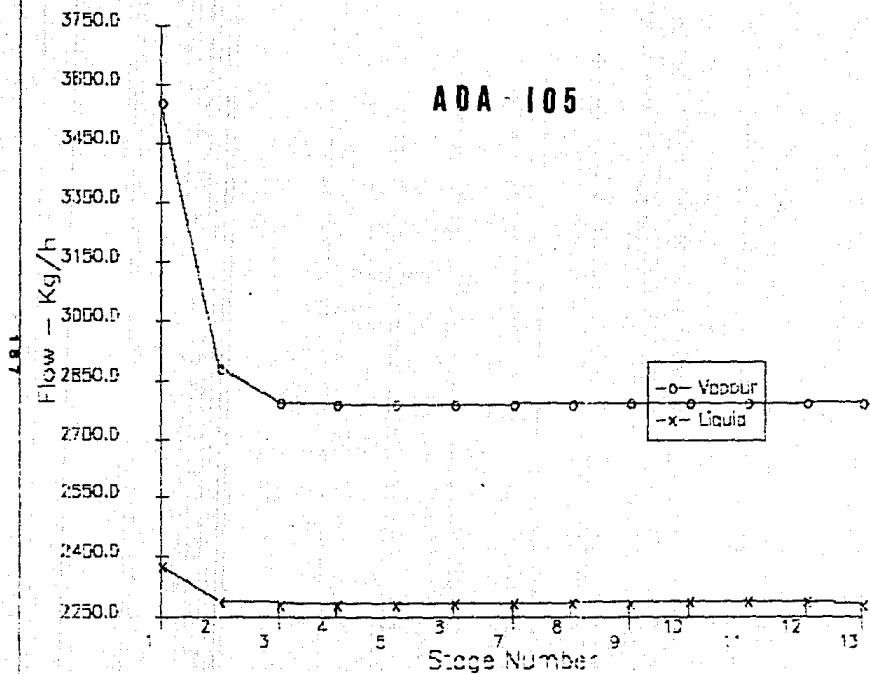


# Column Performance Plot

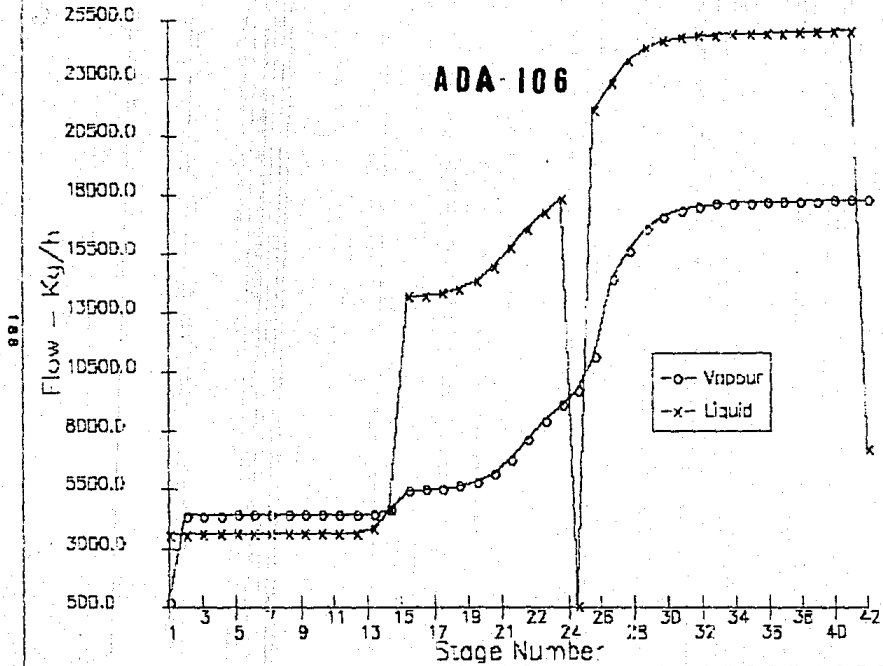


# Column Performance Plot

ADA-105

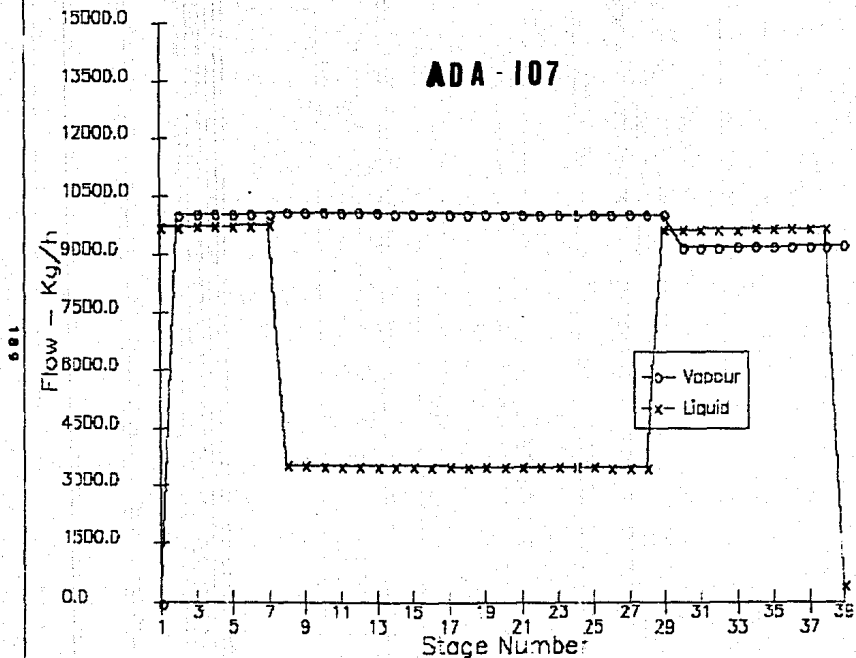


# Column Performance Plot



# Column Performance Plot

ADA - 107

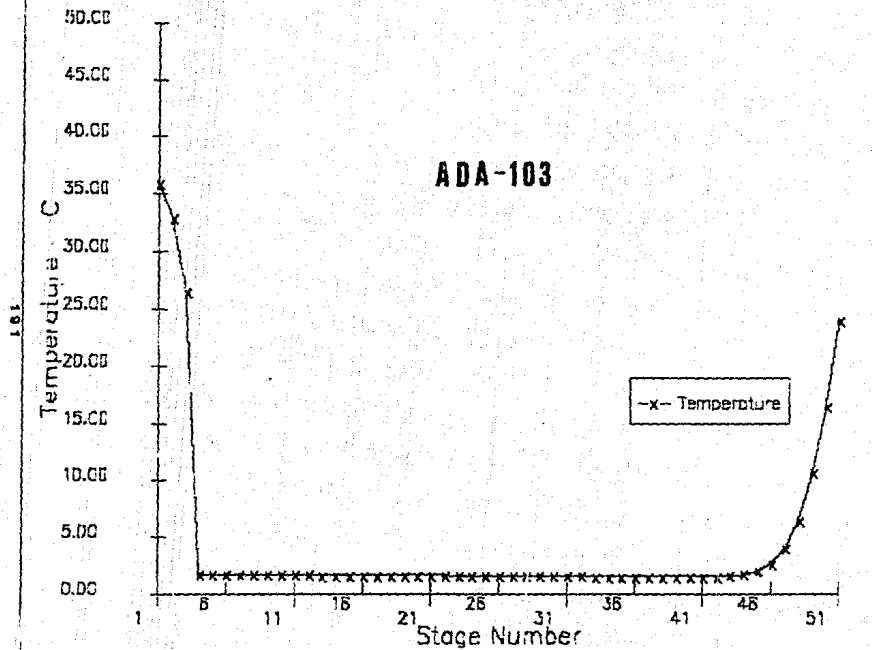


# PERFILES DE TEMPERATURA EN LAS TORRES DE DESTILACION

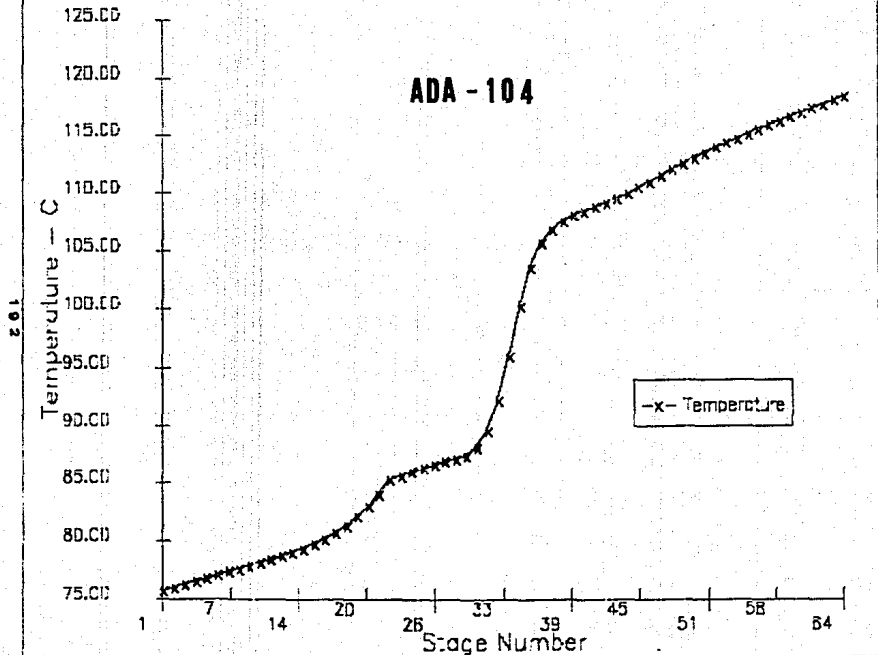


# Column Performance Plot

ADA-103

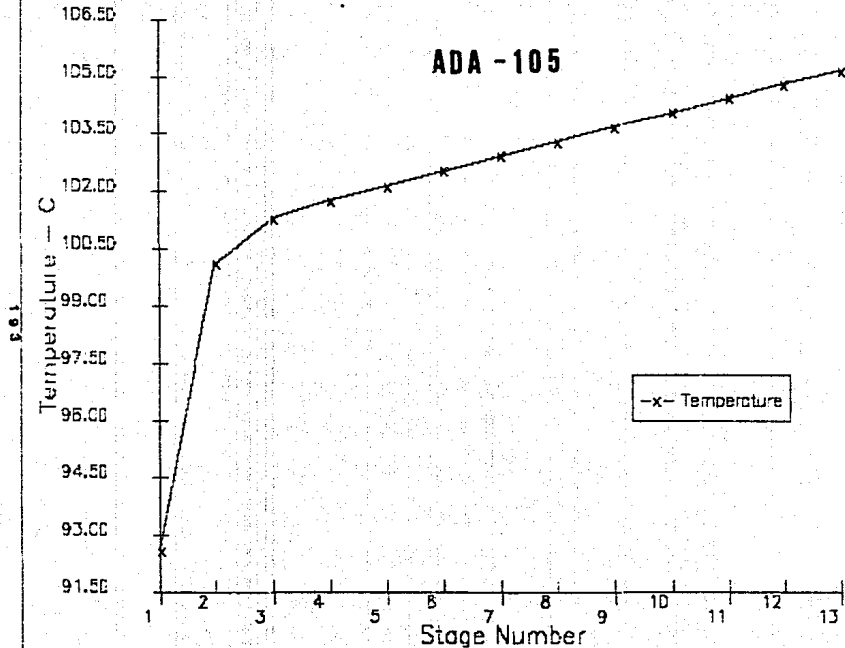


# Column Performance Plot



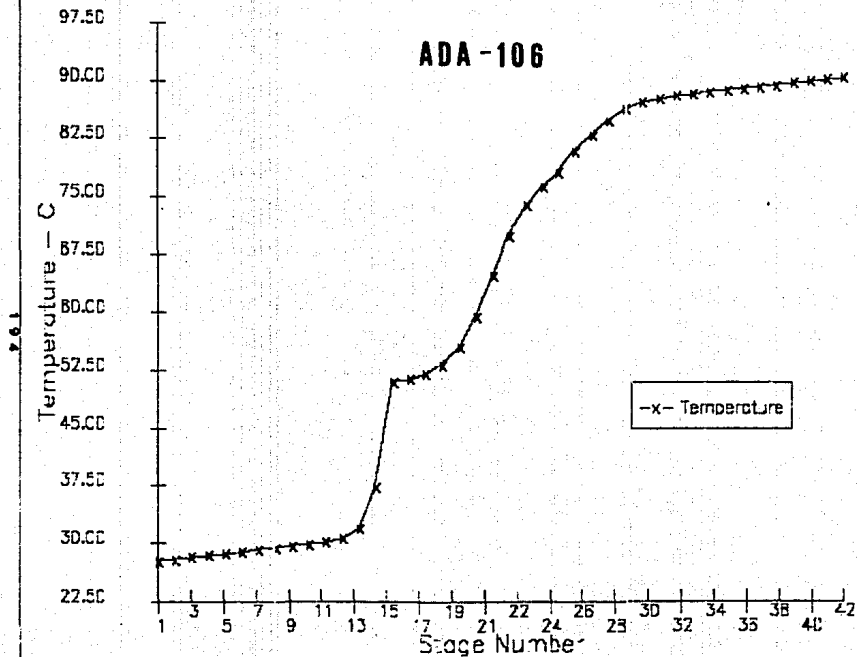
# Column Performance Plot

**ADA - 105**



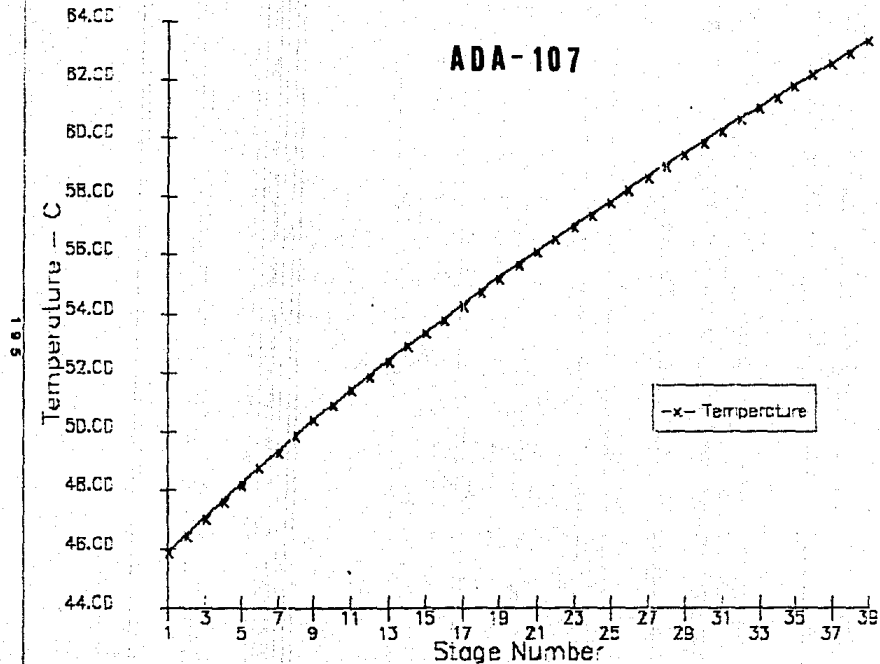
# Column Performance Plot

ADA-106



# Column Performance Plot

ADA-107



# APENDICE "D"

## RESULTADOS DE LOS CASOS

6 Y 7

## RESULTADOS DEL CASO No. 6

SIN RECIRCULACION A ADA-104

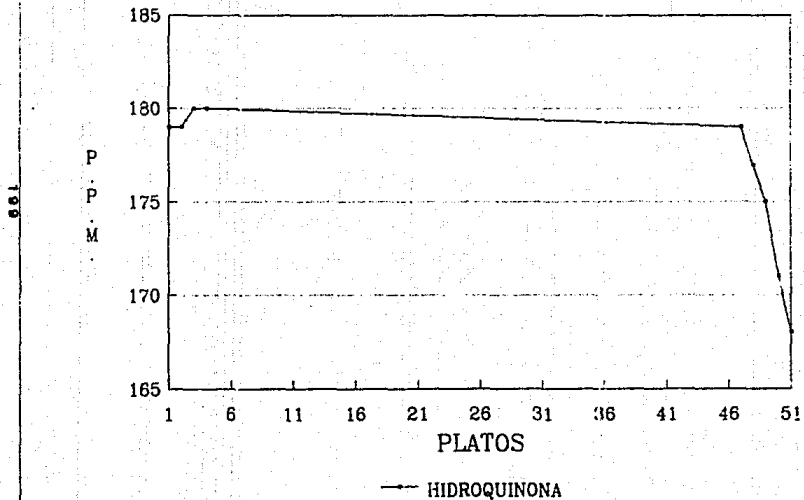
## PERFILES DE HIDROQUINONA

### EN LAS TORRES



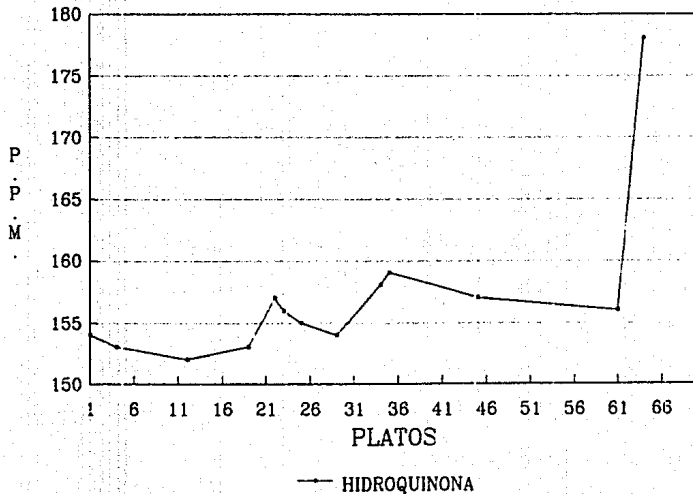
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
PERFIL DE HIDROQUINONA EN ADA-103

CASO No. 6



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
PERFIL DE HIDROQUINONA EN ADA-104

CASO No. 6

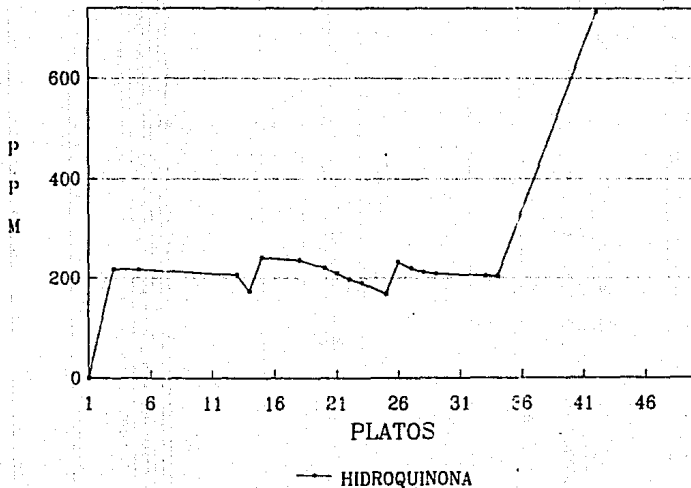


200

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

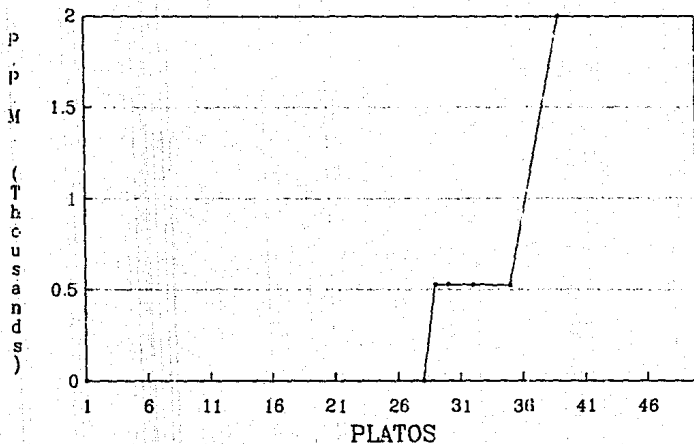
PERFIL DE HIDROQUINONA EN ADA-106

CASO No. 6



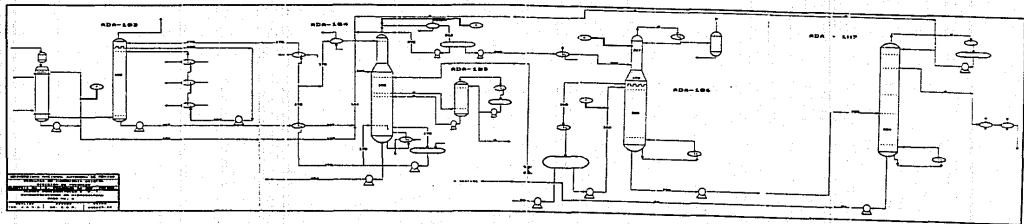
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
PERFIL DE HIDROQUINONA EN ADA-107

CASO No. 6



— HIDROQUINONA

**DIAGRAMA CON LAS CONCENTRACIONES  
DE HIDROQUINONA EN LAS CORRIENTES  
PRINCIPALES**



1. 100% ADA-153 2. 100% ADA-154 3. 100% ADA-155 4. 100% ADA-156 5. 100% ADA-157	6. 100% ADA-153 7. 100% ADA-154 8. 100% ADA-155 9. 100% ADA-156 10. 100% ADA-157
---	--

1. 100% ADA-153  
 2. 100% ADA-154  
 3. 100% ADA-155  
 4. 100% ADA-156  
 5. 100% ADA-157  
 6. 100% ADA-153  
 7. 100% ADA-154  
 8. 100% ADA-155  
 9. 100% ADA-156  
 10. 100% ADA-157

## RESULTADOS DEL CASO No. 7

CON RECIRCULACION A ADA-104

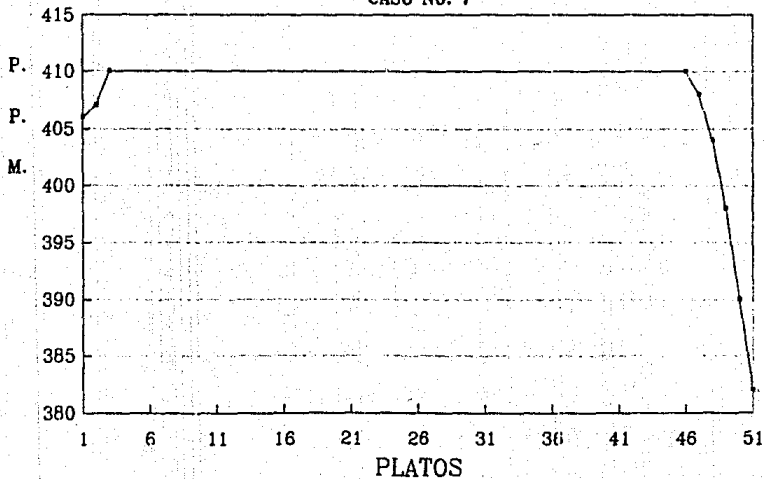
## PERFILES DE HIDROQUINONA

### EN LAS TORRES



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
PERFIL DE HIDROQUINONA EN ADA-103

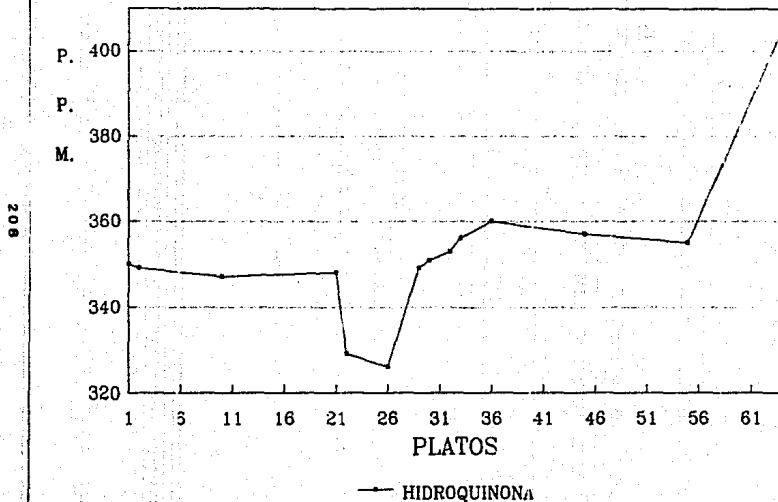
CASO No. 7



—●— HIDROQUINONA

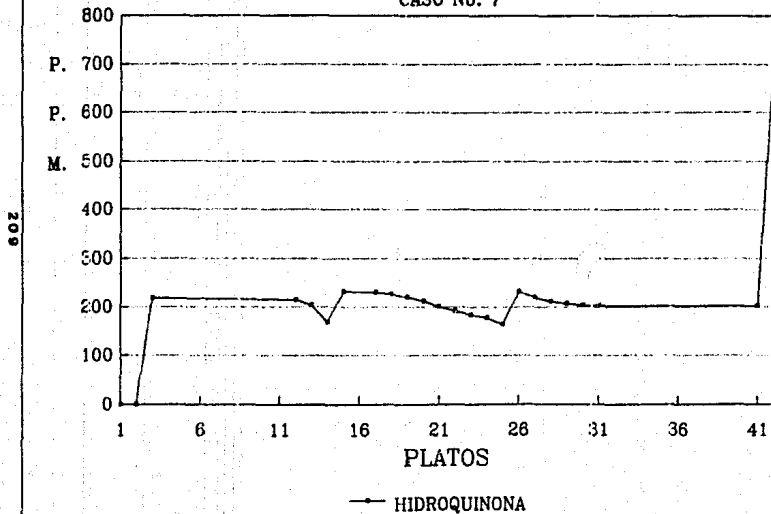
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
PERFIL DE HIDROQUINONA EN ADA-104

CASO No. 7



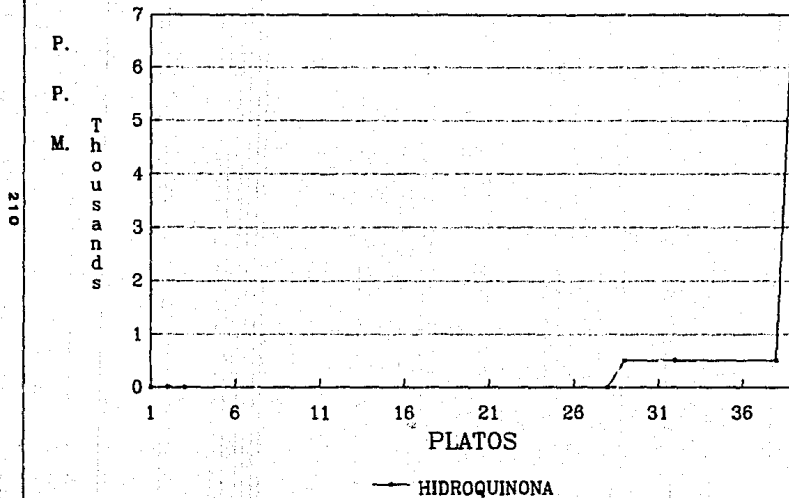
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
PERFIL DE HIDROQUINONA EN ADA-106

CASO No. 7

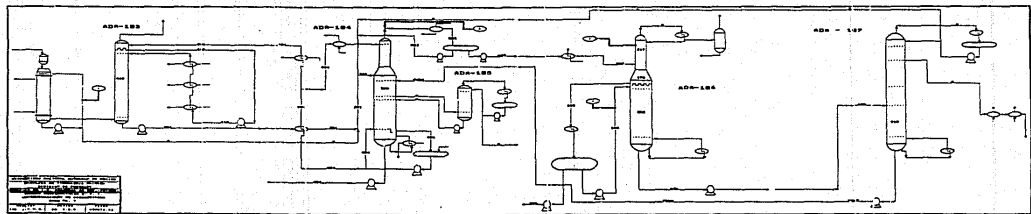


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
PERFIL DE HIDROQUINONA EN ADA-107

CASO No. 7



**DIAGRAMA CON LAS CONCENTRACIONES  
DE HIDROQUINONA EN LAS CORRIENTES  
PRINCIPALES**



# APENDICE "E"

## RESULTADOS DEL AUMENTO DE CARGA

### A LAS SECCIONES

**ESPECIFICACIONES DE DISEÑO DE LOS  
PLATOS PARA LA TORRE ADA-103**



NIIGATA ENGINEERING CO., LTD

CHEMICAL ENGINEERING  
& CONSTRUCTION DIVISION

SHEET NO. **E29923.0A**  
JOB NO. **E29923.0A**  
SPEC. NO. **1-1-1000-02**

TRAY DATA SHEET

CLIENT: **PEMEX**  
PLANT: **AN MONCKEN PLANT**  
UNIT: **SN. MARTIN TEX. PUEBLA**

**PEMEX PROJECT**  
**Q-307-43-04**

ITEM NO.	A DA-10)	SERVICE	ABSORBER	
			TOP	BOTTOM
TRAY NO FROM TOP OR BOTTOM				
NO OF TRAYS IN SECTION			TOTAL 6)	
TOWER INSIDE DIAMETER (MM, FT)			2900	2900
TRAY SPACE (MM, FT)			457	457
TYPE OF TRAY			VALVE	VALVE
NO OF LIQUID FLOW PASSES			01	01
ALLOWABLE ΔP TRAY OR SECTION (MM H <sub>2</sub> O)			1.5 *2	1.5 *2
OPERATING CONDITIONS				
LIQUID				
OPERATING PRESSURE (KG CM <sup>2</sup> GAGE)			1.111	1.111
OPERATING TEMPERATURE (°C, °F)			37	81.2
VAPOR TO TRAY				
RATE (KG H <sub>2</sub> O/HR) (M <sup>3</sup> /S, GPM)			45.120	51.833
MOLECULAR WEIGHT			28.12	28.96
DENSITY (KG/M <sup>3</sup> , LB/FT <sup>3</sup> )			1.211	1.902
LIQUID FROM TRAY				
RATE (KG H <sub>2</sub> O/HR) (M <sup>3</sup> /H, GPM)			109.458	115.971
DENSITY (KG/M <sup>3</sup> , LB/FT <sup>3</sup> )			110.1	117.9
VISCOSITY (CP)			0.69	0.95
SURFACE TENSION (DYNE/CM)			70	72.1
FOAMING TENDENCY			01	01
MAXIMUM VAPOR RATE (%)			120	120
MAXIMUM LIQUID RATE (%)			105	105
MINIMUM VAPOR RATE (%)			50	50
MINIMUM LIQUID RATE (%)			70	70
MATERIALS				
TRAY			405 BR	405 BR
CAP OR VALVE			405 BR	405 BR
TOWER ATTACHMENTS				
CORROSION ALLOWANCES				
TRAY (MM, IN)			0.0	0.0
TOWER ATTACHMENTS (MM, IN)				
MIDRIF INSIDE DIAMETER (MM, IN)			308	308
REMARKS				
*1 BY FINDER				
*2 FINDER SHALL RECOMMEND CALCULATED PRESSURE DROP BASED ON GIVEN TOWER DIAMETER.				
*3 FACTOR= 0.9				

NIIGATA ENGINEERING CO. LTD  
 CHEMICAL ENGINEERING DIVISION

REVISION				
REVISION				
ORIGINAL				
NOTES	DATE	ENGINEER	CHECKED	APPROVED

HYSIM VALVE TRAY DESIGN

Loadings at tray number 1

VAPOUR PHASE		LIQUID PHASE	
Rate	44919.407 Kg/h	Rate	103265.184 Kg/h
Rate	36499.092 m3/h	Rate	103.354 m3/h
Density	1.231 Kg/m3	Density	999.066 Kg/m3
Mol Weight	28.257	Mol Weight	18.016
Temperature	32.279 C	Temperature	35.970 C
Pressure	110.410 Kpa	Sur Tension	70.190 dynes/cm

DESIGN SPECIFICATIONS

Tray Spacing 457.0 mm  
 System Factor 0.90

Vapour Loading	1281.823 m3/h	DC Design Vel	0.153 m3/s/m2
Flood Capacity	0.320	DC Load Factor	1.742
% of Flood		Actual DC Vel	0.060 m/s
Glitsch	82.25 %	DC Residence Time	2.357 s
Koch	72.41 %	Headloss Under DC	10.971 mm liq
Nutter	72.49 %	DC Backup	37.462 %
Dry Press Drop	49.452 mm liq	DC Backup	171.199 mm liq
Total Tray dp	89.538 mm liq	Valve Matl Thick.	1.524 mm
Total Tray dp	0.877 Kpa	Valve Matl Density	8169.414 Kg/m3
Weir Loading	24.264 m3/h/m	Tray Matl Thick	3.404 mm
Nutter Restime	7.626 s		

TOWER DIMENSIONS

Averaged for even and odd trays

DOWNCOMER DIMENSIONS

			off	off
		side	centre	side
Tower Diameter	2.743 m	Width (top)	228.60	177.80
Tower Area	5.910 m2	mm (bottom)	228.60	177.80
Min Active Area	4.952 m2	Lngh (top)	1.52	2.74
Average DC Area	0.479 m2	m (bottom)	1.52	2.74
No. Flow Paths	2	Area (top)	0.24	0.49
Flow Path Leng	1054.10 mm	m2 (bottom)	0.24	0.49
Flow Path Width	2348.93 mm			
Tot Weir Length	4.260 m	Downcomer Clearance	38.1 mm	
Weir Height	50.800 mm	Downcomer Type	Vertical	
Noia Area	0.7577 m2			
Approx # valves	640	Side Weir Type	Straight	
Orifice Type	Flat			

HYSIM VALVE TRAY DESIGN

Loadings at tray number 20

VAPOUR PHASE		LIQUID PHASE	
Rate	43790.922 Kg/h	Rate	102136.766 Kg/h
Rate	27588.925 m3/h	Rate	99.862 m3/h
Density	1.587 Kg/m <sup>3</sup>	Density	1024.754 Kg/m <sup>3</sup>
Mol Weight	28.684	Mol Weight	18.016
Temperature	1.586 C	Temperature	1.593 C
Pressure	125.990 Kpa	Sur Tension	76.117 dynes/cm

DESIGN SPECIFICATIONS

Tray Spacing 457.0 mm  
 System Factor 0.90

Vapour Loading	1086.640 m3/h	DC Design Vel	0.153 m/s/m <sup>2</sup>
Flood Capacity	0.334	DC Load Factor	1.784
% of Flood		Actual DC Vel	0.051 m/s
Glitsch	79.19 %	DC Residence Time	3.355 s
Koch	72.63 %	Headloss Under DC	10.344 mm liq
Nutter	70.73 %	DC Backup	37.409 %
Dry Press Drop	49.738 mm liq	DC Backup	170.958 mm liq
Total Tray dp	89.859 mm liq	Valve Matl Thick.	1.524 mm
Total Tray dp	0.903 Kpa	Valve Matl Density	8169.414 Kg/m <sup>3</sup>
Weir Loading	24.328 m3/h/m	Tray Matl Thick	3.404 mm
Nutter ResTime	8.968 s		

TOWER DIMENSIONS

Averaged for even and odd trays

Tower Diameter	2.591 m
Tower Area	5.272 m <sup>2</sup>
Min Active Area	4.185 m <sup>2</sup>
Average DC Area	0.543 m <sup>2</sup>
No. Flow Paths	2
Flow Path Leng	939.80 mm
Flow Path Width	2226.65 mm
Tot Weir Length	4.097 m
Weir Height	50.800 mm
Hole Area	0.6403 m <sup>2</sup>
Approx # Valves	541 3 in. base
Orifice Type	Flat

DOWNCOMER DIMENSIONS

	side	centre	off	side
Width (top)	241.30	228.60	0.00	0.00
mm (bottom)	241.30	228.60	0.00	0.00
Lngh (top)	1.51	2.59	0.00	0.00
m (bottom)	1.51	2.59	0.00	0.00
Area (top)	0.25	0.59	0.00	0.00
m <sup>2</sup> (bottom)	0.25	0.59	0.00	0.00
Downcomer Clearance	38.1 mm			
Downcomer Type	Vertical			
Side Weir Type	Straight			

HYSIM VALVE TRAY DESIGN

Loadings at tray number 40

VAPOUR PHASE		LIQUID PHASE	
Rate	43777.180 Kg/h	Rate	102123.017 Kg/h
Rate	24397.803 m3/h	Rate	99.637 m3/h
Density	1.794 Kg/m3	Density	1024.879 Kg/m3
Mol Weight	28.692	Mol Weight	18.017
Temperature	1.488 C	Temperature	1.480 C
Pressure	142.396 Kpa	Sur Tension	75.135 dynes/cm

DESIGN SPECIFICATIONS

Tray Spacing 457.0 mm  
 System Factor 0.90

Vapour Loading	1021.746 m3/h	DC Design Vel	0.153 m3/s/m2
Flood Capacity	0.341	DC Load Factor	1.659
% of Flood		Actual DC Vel	0.061 m/s
Glitsch	81.21 %	DC Residence Time	2.920 s
Koch	76.15 %	Headloss Under DC	12.215 mm liq
Nutter	76.05 %	DC Backup	39.218 %
Dry Press Drop	54.245 mm liq	DC Backup	179.225 mm liq
Total Tray dp	95.293 mm liq	Valve Matl Thick.	1.524 mm
Total Tray dp	0.958 Kpa	Valve Matl Density	8169.414 Kg/m3
Weir Loading	26.057 m3/h/m	Tray Matl Thick	3.404 mm
Nutter Restime	7.446 s		

TOWER DIMENSIONS

Averaged for even and odd trays

DOWNCOMER DIMENSIONS

		off	off	off	off
		side	centre	centre	side
Tower Diameter	2.438 m				
Tower Area	4.670 m2	Width (top)	215.90	203.20	0.00
Min Active Area	3.768 m2	mm (bottom)	215.90	203.20	0.00
Average DC Area	0.451 m2	Lngh (top)	1.39	2.44	0.00
No. Flow Paths	2	m (bottom)	1.39	2.44	0.00
Flow Path Leng	901.70 mm	Area (top)	0.20	0.50	0.00
Flow Path Width	2089.32 mm	m2 (bottom)	0.20	0.50	0.00
Tot Weir Length	3.824 m				
Weir Height	50.800 mm	Downcomer Clearance	38.1 mm		
Hole Area	0.5765 m2	Downcomer Type	Vertical		
Approx # valves	487 3 in. base	Side Weir Type	Straight		
Orifice Type	Flat				

**RESULTADOS DE LOS PLATOS PARA**

**UNA CARGA DEL 100% EN LA TORRE**

**ADA-103**

Tray	1	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	2	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	3	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	4	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	5	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	6	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	7	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	8	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	9	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	10	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	11	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	12	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	13	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	14	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	15	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	16	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	17	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	18	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	19	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	20	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	21	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	22	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	23	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	24	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	25	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	26	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	27	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	28	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	29	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	30	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	31	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	32	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	33	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	34	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	35	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	36	Design	->	NFP	2	Diameter	8.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	37	Design	->	NFP	2	Diameter	8.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	38	Design	->	NFP	2	Diameter	8.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	39	Design	->	NFP	2	Diameter	8.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	40	Design	->	NFP	2	Diameter	8.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	41	Design	->	NFP	2	Diameter	8.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	42	Design	->	NFP	2	Diameter	8.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	43	Design	->	NFP	2	Diameter	8.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	44	Design	->	NFP	2	Diameter	8.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	45	Design	->	NFP	2	Diameter	8.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	46	Design	->	NFP	2	Diameter	8.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	47	Design	->	NFP	2	Diameter	8.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	48	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	49	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	50	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	51	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding

RESULTADOS DE LOS PLATOS PARA

UNA CARGA DEL 118% EN LA TORRE

ADA-103

Tray 1	Design	->	NFP 2	Diameter	10.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 2	Design	->	NFP 2	Diameter	10.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 3	Design	->	NFP 2	Diameter	9.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 4	Design	->	NFP 2	Diameter	9.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 5	Design	->	NFP 2	Diameter	9.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 6	Design	->	NFP 2	Diameter	9.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 7	Design	->	NFP 2	Diameter	9.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 8	Design	->	NFP 2	Diameter	9.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 9	Design	->	NFP 2	Diameter	9.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 10	Design	->	NFP 2	Diameter	9.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 11	Design	->	NFP 2	Diameter	9.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 12	Design	->	NFP 2	Diameter	9.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 13	Design	->	NFP 2	Diameter	9.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 14	Design	->	NFP 2	Diameter	9.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 15	Design	->	NFP 2	Diameter	9.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 16	Design	->	NFP 2	Diameter	9.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 17	Design	->	NFP 2	Diameter	9.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 18	Design	->	NFP 2	Diameter	9.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 19	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 20	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 21	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 22	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 23	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 24	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 25	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 26	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 27	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 28	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 29	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 30	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 31	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 32	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 33	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 34	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 35	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 36	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 37	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 38	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 39	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 40	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 41	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 42	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 43	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 44	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 45	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 46	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 47	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 48	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 49	Design	->	NFP 2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 50	Design	->	NFP 2	Diameter	9.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray 51	Design	->	NFP 2	Diameter	9.50	Weir	Straight	Limit	Flooding



RESULTADOS DE LOS PLATOS PARA  
UNA CARGA DEL 118% AL MODIFICAR  
EL ESPACIAMIENTO ENTRE PLATOS EN  
LA TORRE ADA-103

Hydrograph & Flooded Channel of River  
Date 02/04/18 Version 386[Cl.51  
Time 17:53:36 Prop Pkg NRTL

Recorded by S.P. INDRAGOBILIRAJAN  
Case Name CARGAL.SIN  
Column Name AFA-103

Tray	1	Design	->	NFP	2	Diameter	9.50	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	2	Design	->	NFP	2	Diameter	9.50	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	3	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	4	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	5	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Flooding
Tray	6	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	7	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	8	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	9	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	10	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	11	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	12	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	13	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	14	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	15	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	16	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	17	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	18	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	19	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	20	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	21	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	22	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	23	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	24	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	25	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	26	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	27	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	28	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	29	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	30	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	31	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	32	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	33	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	34	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	35	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	36	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	37	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	38	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	39	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	40	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	41	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	42	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	43	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	44	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	45	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	46	Design	->	NFP	2	Diameter	8.50	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	47	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	48	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	49	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	50	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop
Tray	51	Design	->	NFP	2	Diameter	9.00	Weir	Straight	Limit	Press Drop