

Ana Raurell Forner

Desenvolupament d'un mètode control i mitigació de la polimerització de l'1,3-butadiè, POP CORN, a les plantes de procés de butadiè.

Treball de Fi de Grau

Dirigit per Maria del Mar Reguero de la Poza com a tutora
acadèmica i per Hèctor Soler Castellnou com a tutor de
l'empresa REPSOL QUÍMICA.

Grau en Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2021

Índex

1. ABSTRACT	2
2. RESUM.....	2
3. OBJECTIU	3
4. NOTA EXPLICATIVA.....	3
5. INTRODUCCIÓ.....	4
5.1 PRESENTACIÓ DE L'EMPRESA.....	4
5.1.1 PRODUCTES I SERVEIS	5
5.2 DESCRIPCIÓ DEL PROCÉS D'OBTENCIÓ DE L'1,3-BUTADIÈ.....	6
5.3 MARC GLOBAL: INTRODUCCIÓ AL POP CORN.....	8
5.4 INCIDENTS PER POP CORN: IDENTIFICACIÓ MACROSCÒPICA.....	10
5.5 IDENTIFICACIÓ MICROSCÒPICA	13
6. PART EXPERIMENTAL	18
7. RESULTATS I DISCUSIÓ	21
7.1 DISSENY DE LA PLANTA	21
7.2 INTERVENCIÓ DE PLANTA (OPERACIÓ I PARADES).....	23
7.3 PREVENCIÓ DE FORMACIÓ D'OXIDS I POLIMERITZACIÓ.....	27
8. CONCLUSIONS	30
9. CONCLUSIONS	31
10. AGRAÏMENTS.....	32
11. BIBLIOGRAFIA.....	33
12. ANEXOS	34

1. ABSTRACT

In the days we are living in, safety in industrial processes has become a major goal that takes precedence over any other parameter.

At Repsol Química, specifically in the 1,3-butadiene process plants, we find a problem to which, to date, no solution has been found. 1,3-butadiene in the presence of oxygen causes the formation of its polymer, which due to its exponential growth, can bend metals and even break the mechanical integrity of equipment and process lines causing lack of restraint.

The main objective of the quest is to develop a method of control and mitigation for the polymerisation of 1,3-butadiene, popcorn, during the process of obtaining the butadiene.

The results of this work are that the main factors to intervene in the order to avoid polymerisation are based on a good design of the plant, an operation and elements for optimal maintenance and inhibitors of the polymerisation are a good solution that avoids this formation.

2. RESUM

Avui en dia, la seguretat en els processos industrials, s'ha convertit en un objectiu principal que prima per damunt de qualsevol altre paràmetre.

A Repsol Química, concretament a les plantes de procés de l'1,3-butadiè, ens trobem amb un problema al que, fins a dia d'avui, no s'ha trobat solució. L'1,3-butadiè en presència d'oxigen provoca la polimerització d'aquest, el qual degut al seu creixement exponencial, pot arribar a doblegar metalls i, fins i tot, trencar la integritat mecànica dels equips i línies de procés causant falta de contenció.

L'objectiu principal d'aquest treball és desenvolupar un mètode de control i mitigació per la polimerització de l'1,3-butadiè, anomenat col·loquialment pop corn, durant el procés d'obtenció del butadiè.

Els resultats als que s'arriben després de realitzar el treball son que els principals factors a intervenir per tal d'evitar la polimerització es basen en un bon disseny de la planta, una operació i elements pel manteniment òptim i l'ús de inhibidors de la polimerització son una bona solució que evita aquesta formació.

3. OBJECTIU

El desenvolupament d'un mètode de control i mitigació per la polimerització de l'1,3-butadiè, pop corn, durant el procés d'obtenció del butadiè és l'objectiu principal d'aquest treball.

L'1,3-butadiè en presència d'oxigen, que actua com a catalitzador de la reacció, provoca la polimerització del butadiè. Un cop iniciada la formació del polímer, aquest pot trencar donant llocs a nous radicals que reaccionen de nou amb el butadiè.

El pop-corn és un polímer insoluble en solvents orgànics, de creixement exponencial i que en contacte amb l'aire auto inflama. Un cop format, l'única manera coneguda d'eliminar-lo és aturar la unitat de procés per obrir els equips i netejar, fet que provoca pèrdues milionàries a les empreses implicades en aquests processos. Conseqüentment, poder evitar la polimerització, s'ha convertit en un objectiu principal per les empreses de producció del butadiè.

4. NOTA EXPLICATIVA

Aquest treball s'ha basat en la recerca a nivell bibliogràfic de la documentació necessària per fer la investigació, i de la col·laboració entre els diferents departaments de l'empresa, producció, laboratori i fiabilitat estàtica, degut a que durant la realització d'aquest treball m'he trobat en estat de gestació del meu futur fill, fet pel qual no he pogut tenir accés ni a les plantes d'operació ni al laboratori analític.

5. INTRODUCCIÓ

Aquest treball s'ha desenvolupat al departament de Fiabilitat Estàtica del complex industrial de Repsol Química, situat al polígon industrial d' El Morell, s/n, Tarragona. Dintre d'aquest complex, Repsol Química, obté diversos productes mitjançant diferents processos químics a partir de diverses fraccions del cru rebut des de Repsol Petrolí.

5.1 PRESENTACIÓ DE L'EMPRESA

Als anys 70, el consell de Ministres va aprovar la construcció d'una planta de refinament de petroli a Tarragona. La construcció va començar al 1973 i l'activitat econòmica es va iniciar al 1976. Al mateix temps, es van implantar les plantes productores de etilè, de les quals, una d'elles, va ser venuda als anys 80 a la Dow Chemical Company (DOW). A finals dels anys 80, concretament l'any 1987, tres químiques de la zona Alcudia, Paular i Calatrava, que s'havien fusionat en una, es van unificar sota el nom de Repsol Química passant a formar part del gran complex industrial de Repsol Tarragona constituït per: Repsol Petrolí i Repsol Química.

Repsol Petrolí conté una secció de destil·lació on se n'extreuen diferents fraccions derivades del cru, fracció C4, etilè i propilè, que son enviades a Repsol Química, qui a través de les seves múltiples plantes, transformen les olefines en diferents polímers i productes derivats del petroli.

Aquest complex consta de 510 hectàrees i una plantilla de prop de 3000 treballadors professionals entre personal propi i personal contractista.



Figura 1: Imatge del complex químic de Repsol Tarragona

5.1.1 PRODUCTES I SERVEIS

La companyia de Repsol divideix la seva estratègia de negoci en dues grans àrees: Upstream i Downstream.

D'una banda l'upstream, que inclou l'exploració on s'identifica i es determina el volum de reserves d'hidrocarbur, el desenvolupament que és l'etapa on es generen les instal·lacions necessàries per a la fase que final que és la producció. Un cop construïdes les instal·lacions ja sigui a les plataformes petrolíferes del mar (offshore) o a la terra (onshore), s'entra en la fase de producció d'on s'extreuen les reserves de jaciment, es separa el petroli, el gas i l'aigua i es transporten fins a l'altra part del negoci, el downstream.

La part de negoci del downstream, que inclou els negocis que transformen i subministren el petroli fins a convertir-lo en solucions energètiques i productes finals, es separa en Repsol Petroli que s'encarrega de refinar el cru per l'obtenció de gasolines, gasoils, gas líquat del petroli, naftes, querosens entre d'altres i Repsol

Química que transforma el cru mitjançant processos químics obtenint productes com butadiè, polietilè, polipropilè, estirè, òxid de propilè i poliols.

Un cop obtinguts els productes finals, aquests es comercialitzen mitjançant un àmplia xarxa de distribució via marítima, fèrria i logística.

5.2 DESCRIPCIÓ DEL PROCÉS D'OBTENCIÓ DE L'1,3-BUTADIÈ

La unitat de purificació del butadiè obté 1,3-butadiè a partir de la fracció C4 procedent de la planta d'etilè de Repsol Petroli està dissenyada per produir aproximadament 60.000 t/any de 1,3-butadiè amb una puresa de més del 99.6 % en pes a partir de la fracció C4 rebuda que el conte en un 48% en pes.

La recuperació del butadiè és major del 96%. Aquesta fracció C4 pateix un tractament continu a través de les diferents fases en les que està dividida la unitat de procés en les que s'utilitza N,N-dimetilformamida (DMF) com a dissolvent.

La planta doncs, com hem comentat, està dividida en quatre seccions:

- **1ª Secció de destil·lació extractiva**

En aquesta primera etapa, la fracció C4 rebuda i emmagatzemada a l'esfera es passa a fase gas mitjançant un tanc d'evaporació i es separa a la 1ª columna de destil·lació extractiva en dues corrents: una corrent formada per butans i butens que son menys solubles en DMF degut a que son menys polars que el butadiè i la segona corrent formada per butadiens i acetilens solubles en DMF.

Aquesta primera corrent formada per butans i butens es recupera i es retorna a Repsol Petroli.

La segona corrent que conté el butadiè com element principal a més de metil, vinil i etil-acetilè, en condicions normals de funcionament (pressió, temperatura i caudal del dissolvent) queda dissolta en DMF.

A continuació, aquesta corrent líquida es transfereix per diferencia de pressió a la següent columna on entra en forma de mescla vapor-líquid. És en aquesta columna on es separa completament el butadiè de la resta de components continguts al dissolvent.

El gas de butadiè i el dissolvent passen posteriorment a condensadors i compressors que separen el butadiè del DMF per tal de recuperar el dissolvent per re circular-lo i el butadiè en fase gas passa a la següent secció de destil·lació.

- **2ª Secció de destil·lació extractiva**

El gas de butadiè procedent de la primera destil·lació extractiva es separa de nou per destil·lació extractiva de la mateixa manera que en la primera secció, és a dir, per cap de columna obtenim el butadiè gas i per fons de la columna surten els components més solubles en DMF, principalment acetilens. No obstant, aquest líquid de fons es passa a la columna encarregada de recuperar el butadiè que pugui quedar per incorporar-lo a la corrent obtinguda de l'anterior. Aquesta corrent passa llavors a la següent secció de purificació del 1,3 butadiè.

- **Secció de purificació del 1,3-butadiè**

En aquesta secció que consta de 2 columnes de purificació és en la que s'aconsegueix la separació completa del metil acetilè existent junt amb el butadiè cru.

El gas que surt per el cap de la primera columna es condensa per passar-lo a estat líquid. El gas que hagi pogut quedar sense condensar s'envia a la torxa com a gas de purga o bé es re circula per recuperar de nou el butadiè en la destil·lació extractiva.

Per finalitzar l'obtenció del 1,3-butadiè en estat de puresa del 99.6% en pes es passa aquest per la segona columna que separa per el fons les impureses de major punt d'ebullició que el butadiè i per cap de columna s'obté el butadiè pur, on per evitar la polimerització del butadiè es manté un corrent continu de 4-terc-butilcatecol (TBC) que actua com a inhibidor de la polimerització.

A continuació després de condensar-lo s'emmagatzema en una esfera i posa a la venda.

- **Secció de purificació del dissolvent**

Aquesta secció té per objectiu purificar i recuperar el dissolvent DMF a través d'una columna de refinament del dissolvent per tal de re circular-lo i tornar a utilitzar-lo de nou, com hem comentat, a partir de la primera secció de destil·lació extractiva. La resta de producte després de la separació ja es considera rebuig i passa a una xarxa de drenatges i dipòsits per posterior tractament i eliminació.

5.3 MARC GLOBAL: INTRODUCCIÓ AL POP CORN

Les unitats de producció del butadiè han estat funcionant des de fa més de 60 anys arreu del món, 45 anys en el cas de Repsol Química segons el procés descrit en l'apartat anterior. No obstant, el principal problema, la formació de pop corn per la polimerització del 1,3-butadiè, no s'ha pogut resoldre per complet. Aquest estudi es centrarà principalment en la recerca de la solució d'aquesta formació.

La formació del polímer del butadiè es pot donar en diverses formes, descrites de manera comuna com: polímer laminat, de cautxú, vitri, ambar o pop corn. La seva diversitat en l'aparença física es deu als diversos isòmers de polibutadiè tal i com es mostren a la figura 2:

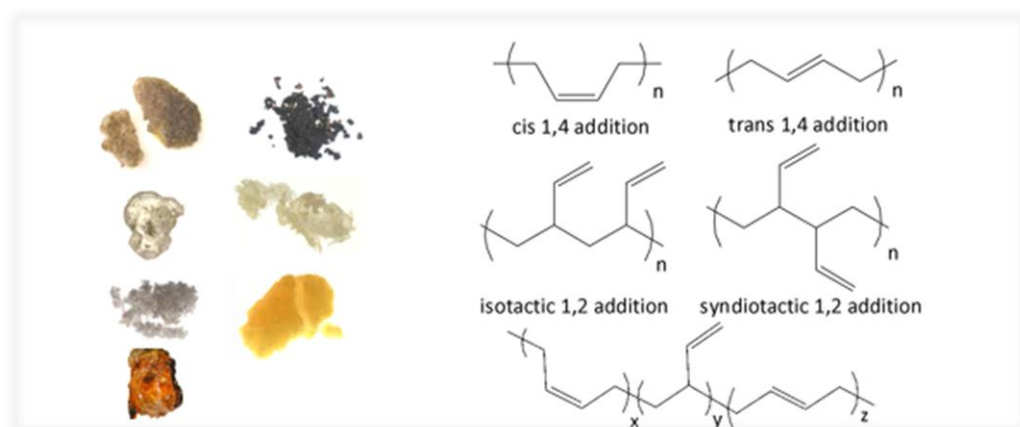


Figura2: Fotografia de polibutadiè recuperats a plantes de butadiè. Estructures químiques de polibutadiè.

El polímer d'interès d'estudi, el pop corn, es forma a través de la polimerització prolífica per radicals. L'inici d'aquesta polimerització està relacionat amb la presència de peròxids i subproductes de la corrosió que contenen oxigen que reacciona amb el butadiè.

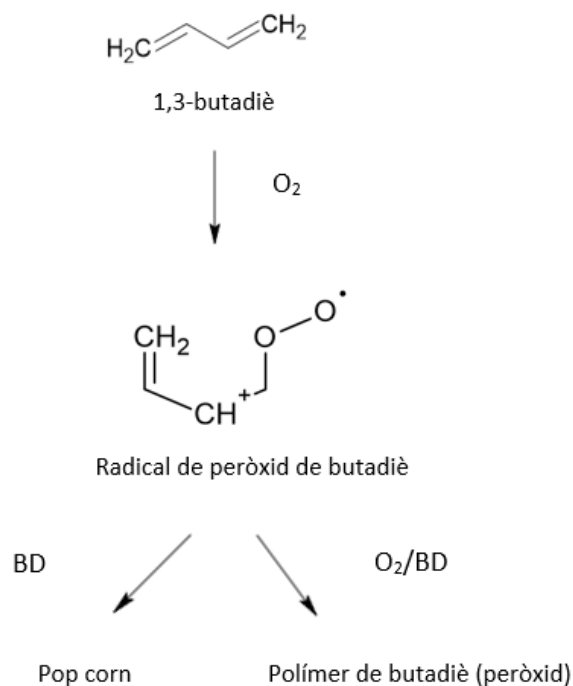


Figura3: Reacció activació de la reacció del butadiè amb oxigen

Un cop iniciada la formació en presència d'una llavor de pop corn actiu, la reacció no requereix de cap influència catalítica externa pel seu creixement, el polímer es propaga alimentat per monòmer de butadiè ja sigui en fase líquida o gas. La polimerització es va propagant a un ritme en constant acceleració a través de l'anomenat fenomen de les llavors. Un cop formada la llavor, aquestes "exploten" en reaccionar amb nous monòmers reactius (d'aquí el nom de pop corn per la similitud física en la seva formació) per donar lloc a una nova generació posterior de llavors de pop corn. El polímer resultat de la proliferació ocupa un volum significativament major que la reacció de polimerització lineal, això es tradueix, a un nivell industrial, a que la força exercida pel polímer és capaç de posar en risc la integritat mecànica dels equips i línies que el contenen, arribant a produir accidents amb greu perill per la seguretat de les persones físiques com a nivell de medi ambient per la falta de contenció.

5.4 INCIDENTS PER POP CORN: IDENTIFICACIÓ MACROSCÒPICA

A continuació es detallen a mode de exemple dos incidents que s'han patit a les plantes de la producció del 1,3-butadiè per la formació del pop corn. El primer es va donar l'any 2004 en un punt de emmagatzematge, el segon s'ha donat durant el període de realització del TFG on he pogut comprovar de primera mà la formació de pop corn durant de procés:

Incident per trencament del nivell de la esfera amb item 950-030 produït a Repsol Química (Maig del 2004).

Aquesta planta compta amb dues esferes de emmagatzematge de producte final. L'esfera amb item 950-030 amb capacitat de 4000m^3 , 2200t de 1,3-butadiè té un diàmetre interior de 19700mm, un espessor de viroles i fons de 18,6mm – 22,0 mm (de material acer al carboni A-283) i un sobreesspesor de corrosió de 1 mm. Les condicions de disseny son $P= 7 \text{ Kg/cm}^2$ i $T^a= 65/ -10^{\circ}\text{C}$ i les condicions d'operació son $P= 5,6 \text{ Kg/cm}^2$ i $T^a 47/ -1^{\circ}\text{C}$.

En el moment de l'incident, l'esfera comptava amb un contingut de 1,3-butadiè de 177t entre part líquida i gasosa. Degut a la ruptura de la càmera de calibratge del nivell no es va poder comprovar per transmissió l'augment de pressió al nivell per acumulació de pop corn, consegüentment la soldadura superior del nivell va trencar produint fuga a l'exterior causant emissió a l'atmosfera de 1,3-butadiè. No es van haver de lamentar afectats però l'incident va causar un gran impacte mediàtic i social i l'apertura d'un expedient informatiu/sancionador a l'empresa per l'emissió a l'atmosfera.

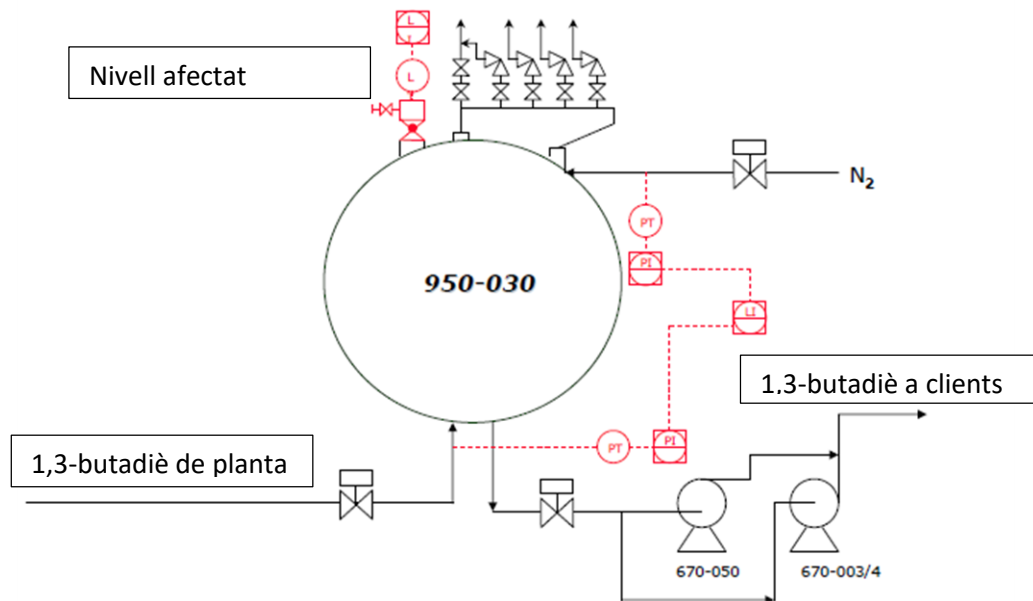


Figura 4: diagrama de l'esfera amb el nivell afectat



Figura 5: nivell trencat per la força del polímer

Com podem veure a les fotografies i al diagrama, el nivell queda a una alçada on el 1,3-butadiè es troba en fase gasosa, el nivell de líquid no arriba a la part superior i aquest punt és el que es diu una zona morta, on és més fàcil que s'acumuli oxigen que en contacte amb el butadiè doni lloc a la formació de pop corn.

Com a conseqüència d'aquest incident es va haver de redissenyar la instal·lació, fer un control del contingut d'oxigen de la fase gasosa i augmentar els punts de seguiment mitjançant radiografiat per assegurar el control del inici de la formació del pop corn.

Parada d'emergència de la unitat 2 de butadiè per presència pop corn de la 2ª extractiva (Març 2021).

El problema es detecta inicialment quan un operador habitual de la planta troba dificultats per resistència mecànica en accionar la vàlvula manual de la canonada que porta l'1,3-butadiè cap a la secció de purificació, just a l'últim condensador de la 2ª extractiva. En detectar-ho, es sol·licita al departament de Fiabilitat Estàtica que realitzi una inspecció gamma gràfica als punts susceptibles de possible acumulació de pop corn al voltant d'aquesta vàlvula.

Aquesta és una tècnica macroscòpica utilitzada per poder fer una inspecció visual de l'interior de la canonada a través d'unes plaques radiogràfiques que ens permet detectar en un temps total molt curt, d'aproximadament 1 hora, el nivell d'obturació de la canonada i poder prendre una decisió ràpida per solucionar el problema abans de que es produeixi un accident.

En aquest punt sol·licito a través de l'empresa contractista que treballa pel nostre departament la presència d'un radiòleg per a que realitzi les plaques a la canonada. Els punts d'inspecció d'interès són el col·lector de la pròpia canonada amb el seu ramal (punt mort on es poden acumular llavors, i formar pop corn per contacte amb òxids/oxigen) cap al disc de ruptura (element de seguretat instal·lat per garantir la funcionalitat de la psv) previ a la vàlvula de seguretat la qual sota una obturació total de polímer no podria realitzar la seva funció, ja que no dispararia, fet pel qual és de vital importància saber la quantitat de polímer que hi ha a la canonada en aquest punt.

Un cop realitzada la gamma grafia i amb les plaques físiques es comprova al negatoscopi que efectivament la canonada es troba parcialment obturada, la vàlvula manual totalment obturada i el ramal previ al disc de ruptura obturat de pop corn. El disc de ruptura no ha trencat, això vol dir que el pop corn no ha passat encara a la PSV pel que no caldrà intervenir-la.

A continuació es comunica al departament de producció la necessitat de realitzar una parada de planta per poder obrir i netejar per complet el pop corn abans de que el seu creixement provoqui un resultat que pot arribar a ser fatal. Aquest departament, sens cap dubte, realitza una parada d'emergència de planta per tal de poder fer l'apertura de les zones mencionades i poder normalitzar la planta.

A continuació s'adjunten les imatges del pop corn detectat:

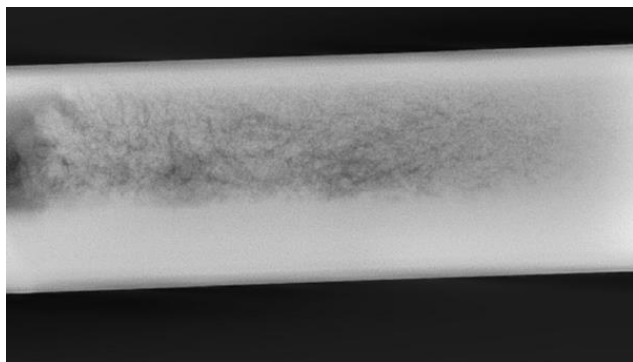


Figura 6: Vista al negatoscopi de l'obturació parcial de la canonada



Figura 7: Vàlvula desmuntada obturada de pop corn

Finalment es realitza neteja mecànica dels elements afectats, es remunta i es crea una atmosfera inert a la unitat amb nitrogen abans de la posta en marxa per assegurar l'absència d'oxigen.

5.5 IDENTIFICACIÓ MICROSCÒPICA

Com hem vist en l'apartat anterior, la manera habitual de procedir per la detecció del pop corn un cop format i expandit es la determinació per mètodes macroscòpics com la gammagrafia. No obstant, la identificació per aquests mètodes macroscòpics és útil per evitar els accidents ja que ens permet detectar-ho i parar el procés a temps, però és tard per poder evitar una parada de planta.

Per aquest motiu, existeixen tècniques per la determinació microscòpica que encara estan en desenvolupament però que poden resultar molt útils per tal de poder avaluar

la morfologia del polímer des d'una fase inicial de formació i no haver de parar una unitat de procés, no obstant no quantifiquen l'activitat. A més a més es pot donar el cas de que la informació obtinguda per la microscòpia no sigui conclouent ja que la interpretació de les característiques morfològiques es pot veure compromesa degut a la desactivació de la mostra per l'envelliment i l'oxidació. Per tant, el més correcte a dia d'avui és la combinació de les dues tècniques.

Desenvolupament dels mètodes microscòpics:

En un assaig realitzat per l'empresa DOW per avaluar les tècniques microscòpiques es varen analitzar diverses mostres de pop corn i els resultats suggerien una distinció entre les mostres formades a la secció de destil·lació (purificació del 1,3-butadiè) vers les mostres preses a secció de emmagatzematge tal i com podem veure a les següents micrografies:

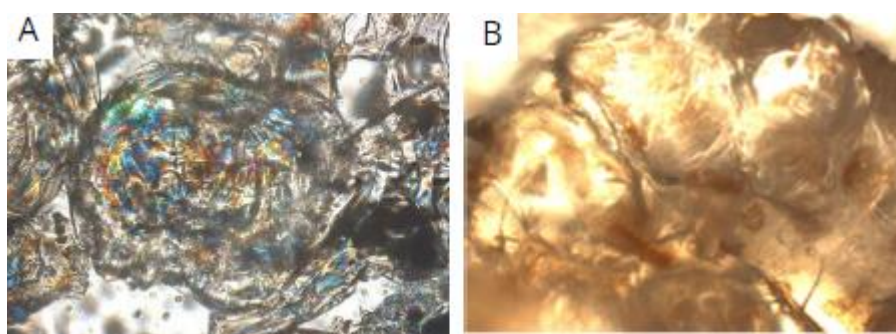


Figura 8: A, micrografia pop corn en destil·lació vs B, micrografia àrea emmagatzematge

La mostra recuperada de la secció de destil·lació, on la T^a de treball és d'aproximadament 66°C , mostra diversos punts de llavors actives que durant el procés poden com hem vist anar ramificant i augmentant el seu volum. En canvi a la secció d'emmagatzematge, on la T^a és de 25°C , veiem un polímer menys vitri, pràcticament desactivat que ja te incorporada a la seva estructura l'oxigen derivat de les reaccions de ramificació i que ja ha arribat a un punt alt de creixement, no suposaria tant de perill per al seu desenvolupament.

Per tal de comprovar el factor de creixement del polímer es va agafar un gram de mostra de la secció de destil·lació i es va comprovar el augment del pes, en funció del temps, a una temperatura constant de 45°C per arribar a la conclusió de que el creixement del pop corn es seguia d'acord a la següent fórmula, que relaciona el pes del pop corn en relació amb el temps:

$$W = W_0 \exp(kt)$$

On W= pes del pop corn després del temps t

W_0 = pes inicial del pop corn

k= taxa de creixement constant

t= temps

Taula 1: Creixement pop corn en funció dels dies a T⁹ ct

DIA	W (pop corn)
0	1 g
30	90 g
60	8100 g
90	730000 g

Arribant a la conclusió de que el valor de k (taxa de creixement) va de 0.12/dia a 0.18/dia a una temperatura de 45°C.

D'aquesta taula ja arribem a la conclusió de que quan no es fa res per mitigar el creixement del pop corn, aquest suposa un risc per la seguretat en el procés, i d'aquí la importància d'estudiar l'efecte de diverses substàncies, que afegides al procés que puguin retardar el creixement d'aquest.

Ja als anys 40 es va publicar un estudi per identificar la formació de pop corn on es varen estudiar diverses substàncies afegides al butadiè:

Taula 2: Estudi substàncies afegides al butadiè.

Substància afegida al 1,3-butadiè	Dies a T _a 50°C	Observacions
Cap	13	Butadiè. Sense polímer gomós o pop corn.
120ppm de Oxigen actiu	60	Diverses llavors de pop corn.
Aire + 330 ppm de Oxigen actiu	63	Formació quasi immediata de les llavors. Petites quantitats de pop corn després de 30 dies.
Ferro	30	Polímer insoluble després de 11 dies, no es pop corn.
Aire + Ferro	20	Formació de pop corn
Ferro sense polir + 330ppm de O ₂ actiu	36	Pop corn apareix en 8 dies i creix ràpidament
Ferro polit + 440ppm de O ₂ actiu	10	No es forma pop corn
Ferro amb òxid sec	10	No es forma pop corn
Ferro oxidat amb aigua	10	Pop corn en menys de 3 dies
Aire + Fe ₂ O ₃	40	Pop corn produït lentament

És a dir, ja als anys 40 es va comprovar que la presència d'oxigen o òxids és la base per la formació del pop corn.

Mètodes microscòpics desenvolupats a partir dels estudis inicials anomenats:

- **Dispersió de neutrons**

La prova de retro dispersió de neutrons és un mètode de assaig no destructiu (AND) que s'utilitza per detectar polímers i pop corn a plantes de servei de butadiè i d'altres polímers, no és específica pel butadiè.

Aquest mètode es realitza utilitzant una font de neutrons "ràpids" d'alta energia i un detector sensible als neutrons "lents" de baixa energia.

La font de neutrons manté contra un lateral de l'equip o línia que tenim en inspecció i es mou a dalt i a baix per sobre de tota la superfície. Els neutrons ràpids de la font penetren a les parets del recipient interactuant amb el medi interior.

Si el medi és hidrogenat, els neutrons s'alenteixen per les col·lisions amb els nuclis d'hidrogen. Aquests neutrons lents es reflecteixen fora del recipient i es detecten, per tant la resposta del detector va en funció de la concentració d'hidrogen.

En general, com més gran és la diferencia de concentracions de nuclis d'hidrogen, major es la magnitud de resposta del detector, no obstant hi ha diversos factors que afecten a la quantitat de resposta al detector.

- Espessor del material del equip en inspecció.
- Concentració d'hidrogen de la substància mesurada.
- Quantitat de polímer a l'equip. Volum.
- Aïllament que pot causar una resposta errònia degut a l'acumulació d'aigua en el propi aïllament.
- Alta humitat.

- **Detecció acústica (encara en desenvolupament)**

El pop corn no té una característica específica: és un polímer reticulat provinent de la molècula de butadiè que conté 2 centres actius per la polimerització. Això ens porta a obtenir polímers reticulats insolubles. Aquesta reticulació és tant important que indueix a la ruptura de la cadena del polímer, i aquestes ruptures es converteixen en nous centres actius. Aquestes ruptures provoquen una emissió acústica detectable amb un equip de recepció de l'emissió que ens permet quantificar les senyals de pop corn.

Durant la fase de desenvolupament d'aquest mètode, es varen realitzar més de 300 mesures a tres unitats de butadiè diferents, amb resultat satisfactori. Com a mètode, no és invasiu, es tracta d'un assaig no destructiu (AND) ja que es realitza a través de la paret de l'equip a inspeccionar sense interferir en el procés i permet detectar la formació del pop corn en fases molt inicials, fet molt important per anticipar-nos.

No obstant, el mètode encara a dia d'avui es troba en vies de desenvolupament i no s'aplica al nostre país.

6. PART EXPERIMENTAL

A la part experimental, hem pogut veure com el butadiè, en contacte amb diferents substàncies que contenen oxigen (aire, aigua, òxids de ferro i oxigen actiu en diferents concentracions) donava la reacció per obtenir pop corn en diferents espais de temps. Tots ells, tenen diferents velocitats de reacció no obstant el resultat segueix sent l'obtenció del polímer no desitjat.

Aquest fet experimental ens fa analitzar primerament l'esquema genèric del mecanisme de formació del pop corn i després saber els graus de creixement en funció de les condicions trobades al laboratori per tal de poder abordar els diferents punts de solució al problema que bàsicament les dividirem en tres seccions de actuació:

- Disseny de la planta
 - Intervencions de la planta (operació i parades)
 - Prevenció i control de formació d'òxids
-
- Mecanisme de formació del pop corn:
Com ja sabem, la presència d'òxid o oxigen juga un paper vital a la fase inicial de formació dels radicals peròxids. Aquesta fase de iniciació és un procés lent en la que un cop formats els radicals de peròxid el butadiè que està present a concentracions altes forma el que hem anomenat les llavors del pop corn actives per acabar donant ràpidament el polímer de pop corn per combinació amb monòmers i temperatura.

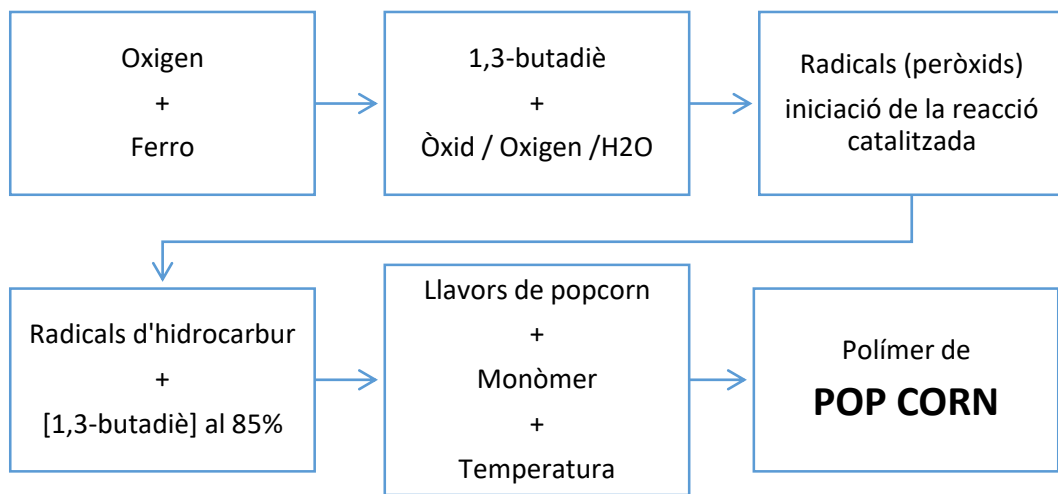


Figura 9: esquema mecanisme de formació del pop corn

- Graus de creixement del pop corn

$$W = W_0 \exp(kt)$$

Per poder realitzar l'assaig, es varen assecat al rotavapor a T^a ambient sota purga de nitrogen per assegurar l'absència d'oxigen mostres pop corn obtingudes a la planta. Un cop seca la mostra, es van introduir una porció de 0.5 grams de pop corn a uns vials de vidre de 20ml.

Per tal de garantir l'absència d'aire dintre dels vials, aquests es van tancar dintre d'una campana d'atmosfera inert on es van injectar un total de 7.5 grams de 1,3-butadiè líquid.

Els vials, es consideren lliures d'oxigen i per tant, el que es pretén avaluar és el creixement del pop corn sense entorn d'oxigen.

La mostra A representa polímer obtingut a la secció de destil·lació (purificació del butadiè) tal i com es veu a la foto adjunta és una mostra cristal·lina i clara.

A la figura B es pot observar el creixement del polímer passades 24 h.

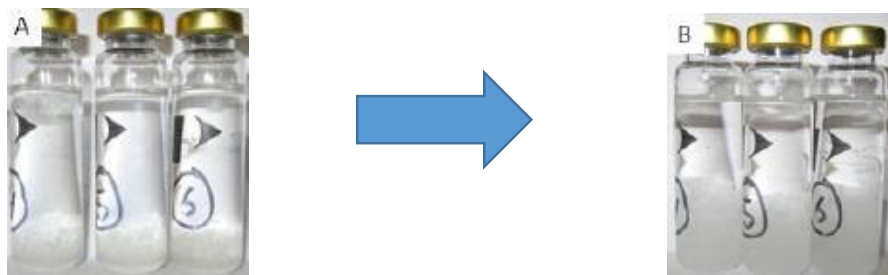


Figura 10: Mostra A de pop corn, Mostra B creixement de pop corn passades 24h

La mostra C representa polímer obtingut a la secció d'emmagatzematge, és una mostra molt més opaca i bruta que possiblement hagi incorporat òxids a la seva estructura. Degut a l'augment del seu volum es considera que no es pot seguir mantenint la mostra dintre del vial ja que en la seva evolució desprèn gasos i la pressió del vial és massa elevada per poder-la suportar i seguir amb l'estudi. No obstant, aquest fet ja ens val per saber que la mostra si que contenia òxids incorporats al propi polímer i que el seu creixement és molt més alt que en el cas de la mostra A descrita anteriorment.

A la figura D es mostra el creixement del polímer passades 24 h

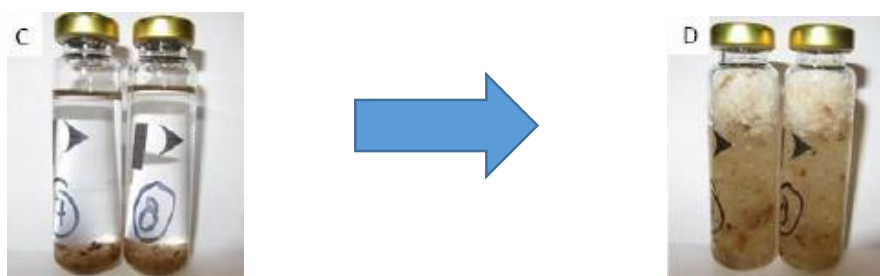


Figura 11: Mostra C de pop corn, Mostra D creixement de pop corn passades 24h

Un cop vist el creixement exponencial que pateix aquest polímer, abordarem els tres punts claus d'actuació, per la proposta de millora, on poder intervenir per tal de trobar solucions a aquesta formació basant-nos en 4 principis bàsics per a la prevenció del la formació del polímer.

- Evitar la presència d'oxigen al procés, ja sigui provinent de l'aire, aigua o òxids.
- Evitar punts morts de acumulació de l'1,3-butadiè.
- Realitzar neteges i inspeccions rutinàries
- Aplicar inhibidors del creixement a les zones de alt risc de formació.

7. RESULTATS I DISCUSIÓ

7.1 DISSENY DE LA PLANTA

La fase de disseny de la planta o modificació d'aquesta, ja que en el nostre cas ja la tenim dissenyada i en ple rendiment, és el punt bàsic e inicial que s'ha de tenir en compte per tal d'evitar la formació del pop corn.

El primer pas és evitar la incorporació de punts de purga (ja siguin descàrregues aèries a l'atmosfera com drenatges) i brides amb l'objectiu d'evitar punts d'entrada d'aire i per tant d'oxigen i punts morts a línies o equips, és a dir, minimitzar els punts on es pot acumular aquest oxigen i el 1,3-butadiè.

En el cas dels punts morts que siguin inevitables com zones mortes a colls de PSV, s'ha d'instal·lar un punt de neteja continu, per quan es trobi inici de formació del polímer detectat amb la tècnica macroscòpica o microscòpica, com em pogut veure a la part experimental, no sigui necessari una parada de planta i es pugui fer una neteja en continu amb la planta en marxa. Concretament en la instal·lació de les PSV que son els punts més conflictius ja que suposen un element essencial de la instal·lació (per protegir de les sobrepressions el procés) podem adoptar les següents mesures:

- Minimitzar la longitud dels colls de les PSV per evitar major superfície d'àrees mortes.
- Utilitzar acer inoxidable per evitar la formació d'òxids de ferro. Aquest punt seria una gran millora si es realitza a tots els elements de la instal·lació, però com es d'imaginar, suposa una despesa que l'empresa actualment no pot assumir.
- Impregnar les parets de les PSV i colls d'aquestes amb inhibidor.

- Instal·lar discs de ruptura previs a la PSV , en connexió amb la canonada principal per evitar ramals morts amb possible acumulació de 1,3-butadiè.
- Instal·lar entrades de nitrogen com a component inert en els punts morts mantenint pressió positiva.

En aquesta fase de disseny, un altre punt a tenir en compte és la incorporació de condensadors del butadiè per tal de minimitzar les parts estanques en fase gas, amb aquests condensadors el que aconseguiríem seria tenir el butadiè en fase líquida que com hem vist és menys reactiva que en fase gas.

La utilització de juntes especials de alta integritat per les brides és un altre factor important, ja que aquestes han d'evitar la entrada d'oxigen, no han de ser permeables. Una de les juntes més utilitzades i que permetien la permeabilitat de l'oxigen eren les de Tefló (politetrafluoroetilè). Aquestes juntes es van substituir per les juntes NOVATEC HPN, es tracta de juntes compostades únicament per carboni grafit, que segons el seu fabricant es garanteix l'estanqueïtat ja que no permet l'entrada d'oxigen i a més és un gran resistent a la temperatura i tampoc reacciona amb el 1,3 butadiè pel que la incorporació d'aquestes juntes garanteix l'estanqueïtat de totes les brides del circuit.

Un altra de les variables que afavoreix la formació del polímer és la temperatura. Com hem vist a la Taula 2, la formació de llavors de pop corn a una temperatura de 63°C es quasi immediata en presència d'oxigen, en canvi, a temperatures inferiors la formació era molt més lenta pel que dissenyar un procés a temperatures baixes d'operació seria un altra de les opcions favorables, no obstant aquesta opció es molt més difícil d'adaptar ja que implicaria el canvi del procés.

En quant a disseny, un altre punt de millora és el d'instal·lar canonades horitzontals amb una lleugera pendent en comptes de totalment horitzontals, ja que d'aquesta manera el producte no podria quedar estancat.

En quant als bescanviadors de calor, per tal de evitar l'entrada d'aigua al procés, un factor important és que la pressió del costat procés sigui més elevada que la pressió costat aigua.

Dissenyar la planta amb punts d'injecció per la circulació d'inhibidor de polimerització.

7.2 INTERVENCIONS DE PLANTA (OPERACIÓ I PARADES)

En aquest apartat estarà directament implicat el factor humà, ja que de l'operació de la planta i de les inspeccions se n'encarreguen els departaments de producció i fiabilitat del procés amb el seu personal. Això vol dir que, en aquest apartat, és de vital importància fer procediments dels protocols d'actuació per tenir bones pràctiques i així poder evitar la formació del polímer.

Operació

El primer serà la formació dels operadors de planta amb un protocol descrit per realitzar controls rutinaris a la planta segons una classificació d'àrees de risc. Aquestes àrees les podem definir segons risc de formació del pop corn i la freqüència i abast es basarà en l'avaluació dels diferents punts de risc:

- Punts morts de les canonades utilitzant controls no invasius (AND) com la gammagrafia.
- Neteja de canonades amb producte estancat.
- Fer un procediment sobre els instruments crítics que poden afectar a la generació del pop corn, com ara ramals per agafar les mostres on es quedi producte estancat on la bona pràctica consistiria en purgar de manera correcta amb nitrogen el ramal despès de agafar cada mostra.
- Inspeccionar els punts susceptibles de formació de pop corn als tancs i esferes d'emmagatzematge periòdicament. Actualment està establerta una revisió gamma gràfica cada trimestre pel departament de Fiabilitat Estàtica. (tancs 950-003/004/005 i esferes 950-030 i 950-002). A continuació s'adjunta el detall del punt d'inspecció, el primer (figura 11 i 12) corresponent als tancs d'emmagatzematge i els següents (figura 13 i 14) corresponent a una de les esferes.



Figura 12: Detall del punt de gammagrafia corresponent a punt mort abans de PSV



Figura 13: Vista general dels 3 tancs d'emmagatzematge que segueix mateix procediment que al 950-003.



Figura 14: Tubuladures corresponents al casquet superior de l'esfera d'emmagatzematge 950-030.



Figura 15: Tubuladures corresponents al casquet superior de l'esfera d'emmagatzematge 950-030.

- Monitoritzar la concentració d'oxigen tant en punts susceptibles a planta, part alta de les columnes, com a la zona d'emmagatzematge, part alta de tancs i esferes. Aquesta concentració haurà de ser inferior a 5ppm en cas de columnes i menor de 100ppm en cas de esferes i tancs. De no ser així operació s'encarregarà de purgar a la torxa el temps prudencial per disminuir aquesta concentració fins als nivells establerts. Aquests valors límit s'han trobat a la bibliografia.
- Mantenir pressió positiva a l'emmagatzematge per tal d'evitar entrada d'oxigen des de l'exterior.
- Dosificació del TBC en punts amb alt contingut de 1,3-butadiè mitjançant sistema de polvorització (spray) per tal de que la interacció del retardant amb el producte sigui màxima. Aquesta polvorització haurà de ser major després de parades de la unitat on es preveu presència major d'oxigen al circuit. Hi ha que tenir en compte que el TBC només actua com a inhibidor de la polimerització en el cas de estar en contacte amb peròxids, òxids metàl·lics i aigua quan el 1,3-butadiè, és a dir, quan l'oxigen ja ha reaccionat i format la reacció radicalària.
- Pujar nivells de columnes, condensadors i tancs d'emmagatzematge periòdicament per tal de netejar tots els punts morts amb producte i inhibidor TBC.

- Reduir temperatures de treball a les columnes sempre que sigui possible de la mateixa manera que s'ha de mantenir la temperatura d'emmagatzematge per sota dels 25°C.

Parada de planta

Quan es produeixi una parada de la planta, ja sigui programada per al manteniment i inspecció com per problemes d'operació, s'ha de tenir molt en compte mantenir la pressió dels equips positiva per assegurar que no hi hagi entrada d'oxigen mentre es fa el drenatge de línies i equips a la zona d'emmagatzematge per poder purgar aquests amb nitrogen abans de la seva apertura.

Un cop obert els equips, si es detecta pop corn, com sabem que la mínima partícula d'aquest polímer provoca el creixement exponencial per unió amb més molècules de 1,3-butadiè, el que s'haurà de fer es netejar i eliminar escrupolosament totes les partícules detectades. S'ha de tenir en compte, que el pop corn en contacte amb l'aire pot inflamar pel que serà necessari tenir molta cura en cas de obrir un equip i detectar polímer. Antigament, abans de l'apertura dels equips el que es feia per eliminar el pop corn era cremar les llavors al interior de les columnes, però aquesta pràctica es va deixar de fer ja que el risc era molt elevat ja que els equips eren sotmesos a una temperatura molt superior a la del seu disseny pel que no era una pràctica segura. Actualment el procediment d'apertura dels equips es el següent:

- Obrir l'equip després de vaporitzar-lo i afegir aigua per evitar la auto ignició del pop corn si n'hi hagués.
- Neteja mecànica per eliminar tot el pop corn, sempre pensant que aquest deu d'estar humit i un cop extret dels equips s'ha de mantenir submergit en aigua.
- Inspecció visual al interior dels equips que garanteixi que s'ha eliminat el 100% del pop corn de l'interior dels equips.
- Neteja química un cop tancat i purgat l'equip, s'efectua amb una dissolució de nitrit sòdic al 5% circulant durant 24h i a una temperatura de 50°C a 60°C.

Procés de posta en marxa

En el procés de posta en marxa de la planta després d'una parada, s'haurà de tenir en compte una sèrie de consideracions per garantir l'estanqueïtat del procés:

- Avaluar la necessitat de realitzar neteges químiques a equips i canonades per eliminar els òxids, és a dir, si amb la seva apertura es comprova l'estat avançat de presència d'òxids a l'interior dels mateixos el que es proposa es netejar químicament els equips afectats per tal d'eliminar aquests òxids abans d'iniciar la producció del butadiè.
- Després d'aquesta neteja, si s'han detectat òxids, com si no es fa la neteja per no detectar la presència dels mateixos, s'impregnarà amb inhibidor (TBC) tant trams cap a PSVs, brides i ramals de punts morts previ a la posta en marxa de la unitat.
- A més a més es purgaran amb nitrogen columnes i equips per a baixar la concentració de aigua i oxigen i eliminar-lo per la torxa: la consideració serà arribar fins arribar a una concentració menor a 100ppm d'oxigen.

Un cop realitzades aquestes tasques de purga i neteja es deurà monitoritzar la comprovació del nivells d'oxigen amb el panell de control, si les indicacions a panell son les descrites anteriorment en referencia a la concentració d'oxigen i la quantitat de nitrogen present garanteix que la planta es inert, es podrà procedir a la posta en marxa de la unitat.

7.3 PREVENCIÓ DE FORMACIÓ D'OXIDS I POLIMERITZACIÓ

Tal i com em descrit en punts anteriors la presència d'oxigen en el procés desencadena la reacció radicalària per la qual es forma el pop corn, per tant, una correcta aplicació d'un mètode de control de la formació d'òxids o passivació dels mateixos és un factor determinant per evitar la polimerització.

Quan l'acer al carboni del que estan fets els equips i canonades de les plantes es troba oxidat, la passivació d'aquest acer és vital per tal de protegir amb una capa externa la proliferació de l'òxid i evitar la reacció radicalària.

La passivació de l'acer oxidat, que en el cas de les plantes de butadiè de Repsol Química, es realitza a través d'uns agents passivants proporcionats per una empresa externa (NALCO) , amb fórmula no proporcionada pels drets d'autor de l'empresa que s'encarreguen de proporcionar una capa fina d'estructura diferent a l'estructura interna de l'acer que en aquest cas és estructura de hematita Fe_2O_3 (vermell). La capa fina externa passivada és de magnetita Fe_3O_4 (negre).

La passivació aconsegueix reduir la taxa de polimerització de radicals lliures pel ferro. Tradicionalment s'utilitzava nitrit sòdic (NaNO_2) però l'agent proporcionat per l'empresa NALCO aporta una efectivitat 15 cops major que el nitrit sòdic.

Un altre factor molt important en aquest punt son els retardants de la polimerització que s'encarreguen de aportar un protó a la reacció radicalària que unit a l'oxigen radicalari aconsegueix inhibir la reacció de polimerització del butadiè.

Presumiblement, qualsevol àcid que pugui cedir un protó a l'estructura del butadiè oxidat radicalari podria aportar una solució efectiva a la inhibició de la reacció, no obstant, no tots els àcids tenen la mateixa efectivitat.

S'han fet diversos estudis per tal d'avaluar la efectivitat en proporció a la seguretat i a la despesa que suposa el fet d'haver de utilitzar aquests inhibidors.

A Repsol Química, s'utilitza un inhibidor proporcionat per empreses del sector que aporten el protó als radicals peròxid $\text{ROO}^\cdot$ per tal de desactivar-los. Aquest inhibidor és el TBC(4-terc-butilcatecol):

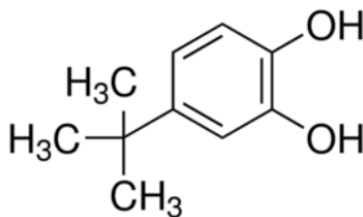


Figura 16: Estructura del TBC

El protó més àcid del TBC, el protó del alcohol que està en meta respecte el terc butil es cedeix a l'estructura del butadiè oxidat radicalari inhibint així la reacció de polimerització. Per tal de analitzar si aquest inhibidor es una substància idònia per al procés ens fixem en 4 característiques bàsiques, ja que sabem que la funcionalitat la té, per tant, ens pararem a analitzar les seves propietats com a matèria.

- Aquest compost es troba a temperatura ambient en estat sòlid, fet que dificulta la seva preparació per l'addició al procés.
- Es una substància corrosiva, tòxica i que causa danys al medi ambient per tant difícil de manipular.
- El seu punt d'ebullició és de 285°C
- El seu punt de fusió és de 113°C

L'alternativa que es proposa al TBC es un compost nitrogenat, que no és un derivat fenòlic, que resulta també efectiu per aquesta inhibició, es tracta del N,N-dietilhidroxilamina (DEHA).

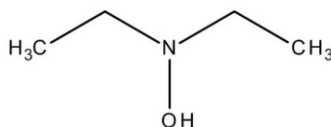


Figura 17: Estructura del DEHA

Aquest compost, de la mateixa manera que el TBC el que fa és cedir el protó de l'alcohol al butadiè oxidat radicalari produint el mateix efecte, inhibir la reacció de polimerització.

Les característiques comparatives amb les de l'inhibidor utilitzat a l'empresa son:

- Compost líquid a temperatura ambient, pel que és molt més fàcil de manipular i introduir en el procés de manera automàtica.
- Es una substància inflamable, tòxica, irritant.
- El seu punt d'ebullició és de 125 a 130°C
- El seu punt d'inflamació és de 46°C

Si fem la comparativa d'un amb l'altre en quant a manipulació seria mol més efectiu l'ús del DEAH per poder utilitzar-lo de manera automatitzada gràcies al seu estat líquid a temperatura ambient. El fet de que no sigui corrosiu i que no provoqui danys al medi ambient, en cas de fuga a l'exterior provocada per una falta de contenció es un punt a favor de cara a la seguretat del procés. En quant al punt d'ebullició no hi hauria inconvenient en cap del dos ja que les temperatures del procés no superen els 80°C . L'únic inconvenient a destacar és el seu punt d'inflamació relativament baix, per tant en aquest punt hauríem de valorar les mesures de seguretat aplicables a la instal·lació per tal de garantir que la seva temperatura no superi el punt de inflamació descrit i la utilització d'equips ATEX com a la resta de la planta.

Aquest compost s'utilitza habitualment pel manteniment de calderes de casa que serveix de manera efectiva per reduir de manera efectiva la concentració d'oxigen a l'aigua i així evitar la corrosió. Per tant, com podem veure es una alternativa viable a la utilització del TBC a la planta.

8. CONCLUSIONS

Aquest treball s'ha basat en la recerca de mètodes pel control i mitigació de la formació del pop corn a partir de la documentació facilitada per Repsol propietat i en els estudis de la EEPC (comitè europeu de productors d'etilè).

L'1,3-butadiè en presència d'oxigen provoca la formació de la polimerització d'aquest, i el seu creixement exponencial suposa un greu perill per la integritat de la planta de procés. Per abordar aquesta problemàtica hem pogut veure que el pop corn es pot detectar mitjançant mètodes macroscòpics, la gamma grafia amb la qual observem mitjançant radiografies l'interior de les canonades o equips, com microscòpics, dispersió de neutrons i detecció acústica, per tal de donar una solució dintre de temps abans de que es produeixi un incident o accident. No obstant, la detecció del polímer és una fase tardana per evitar la polimerització per tant el que s'ha estudiat en aquest treball ha sigut els diferents punts on poder intervenir per aportar solucions aquesta formació:

- El disseny de la planta on s'ha fet èmfasi en minimitzar els punts d'entrada o acumulació d'oxigen.
- L'operació i el manteniment, on hem vist que el factor humà es primordial per mantenir la planta lliure d'oxigen i procediments a seguir per tal de purgar-lo en cas d'entrada d'aquest al circuit.
- Prevenció de formació d'òxids i polimerització, basat en la passivació dels acers oxidats per evitar reaccions dels òxids amb el polímer radicalari del 1,3-butadiè i en la utilització de inhibidors que aportin un protó a l'oxigen radicalari per tal de evitar la polimerització. Aquests inhibidors són el TBC (4-terc-butilcatecol) utilitat actualment a les plantes de Repsol i el DEHA (N,N-dietilhidroxilamina) que és una proposta alternativa viable que aporta el mateix benefici en quan a inhibició i que suposa una millora substancial ja que aquest es troba en estat líquid a Tª ambient pel que la seva manipulació i automatització a la planta és molt més fàcil, a part de que no suposa un perill pel medi ambient com el TBC.

9. CONCLUSIONS

This work has been based on the search for methods for the control and mitigation of popcorn formation based on the documentation provided by Repsol Chemistry and on the studies of the EEPC (European Committee of Ethylene Producers).

1,3-Butadiene which in the presence of oxygen causes the formation of its polymer, and its exponential growth poses a serious danger to the integrity of the process plant. To address this issue we have been able to see that popcorn can be detected by macroscopic methods, the scintigraphy with which we observe by radiographs the inside of pipes or equipment, such as microscopic, neutron scattering and acoustic detection, in order to give a solution within time before an incident or accident occurs. However, the detection of the polymer is a late phase to avoid polymerisation so what has been studied in this work have been the different points where you can intervene to provide solutions to this formation:

- The design of the plant where emphasis has been placed on minimizing points of entry or accumulation of oxygen.

- Operation and maintenance, where we have seen that the human factor is essential to keep the plant free of oxygen and procedures to be followed in order to purge it in case it enters the circuit.
- Prevention of oxide formation and polymerisation, based on the passivation of oxidized steels to prevent reactions of the oxides with the 1,3-butadiene radical polymer and the use of inhibitors that provide a proton to the radical oxygen to prevent polymerisation. These inhibitors are TBC (4-tert-butylcatechol) currently used in Repsol plants and DEHA (N, N-diethylhydroxylamine) which is a viable alternative proposal that provides the same benefit in terms of inhibition and is a substantial improvement, since it is in a liquid state in the environment so that its handling and automation in the plant is much easier, as well as the fact that it does not pose a danger to the environment such as TBC.

10. AGRAÏMENTS

Personalment, després de treballar durant 10 anys al departament de Fiabilitat Estàtica, he volgut aprofitar l'oportunitat que em dona la finalització dels meus estudis de grau en Química junt amb l'oportunitat que m'ofereix l'empresa per tal d'investigar i poder trobar una solució per controlar i mitigar la formació de la polimerització del butadiè i aconseguir així eliminar un factor de risc del meu lloc de treball.

A la meva tutora acadèmica, Maria del Mar Reguero de la Poza per la seva comprensió des del primer moment amb la meva situació, la seva adaptació i el seu recolzament i consell ja que sense ella aquest treball no hagués estat possible.

Al meu cap i tutor del TFG a l'empresa, Hèctor Soler Castellnou, agrair-li l'entusiasme mostrat i recolzament amb el meu projecte. Així com a Mònica Bonet Riba, tècnic de planta de butadiè, per la seva dedicació i per compartir els seus coneixements i als companys de planta que m'han pogut ajudar.

Finalment, i no menys important, a la meva família, en especial a Eloy, pare del meu futur fill per tot el suport, estima i ànims que m'ha donat en tot aquest procés i com no al Nil, del que n'estic ben segura que dos cors bategant dintre de un mateix cos m'han donat la força suficient com per aconseguir aquest repte personal.

11. BIBLIOGRAFIA

- [1] Manual de procedimientos estándar de operación: Descripción de la unidad de proceso del 1,3-butadieno, C.I. Tarragona, REPSOL QUÍMICA S.A.
- [2] J.M. Hancock, D. Rossana, S.J. Korf, Popcorn in light ends. Hydrocarbon Engineering, December 2014
- [3] Butadiene Popcorn Polymer Resource Book; International Institute of Synthetic Rubber Producers 2005
- [4] L. M. Welch , M. W. Swaney , A. H. Gleason , R. K. Beckwith , R. F. Howe 'Initiation and Growth of Butadiene Resinous Polymers' Ind. Eng. Chem., 1947, pg. 826–829;
- [5] Breitenbach, J. W., Preisinger, A., Tomschik, E., Mh. Chem. 1964 pg. 95, 1225;
- [6] Breitenbach, H. Axmann Popcorn Polymers, Polymerization Kinetics and Technology; N. Platzer, American Chemical Society: Washington, DC, 1973. pg. 110-124;
- [7] Miller, G.H., Alumbaugh R.L., Brotherton, R.J: Butadiene Popcorn Polymer, J. Polymer Sci., 9, 543, 1952.
- [8] Miller, G.H., Perizzolo, A.F., J. Polymer Sci., 18, 411, 1955.
- [9] Miller, G.H., Oxidation of butadiene popcorn polymer J. Polymer Sci., 269, 1953.

12. ANEXOS

- Retalls aspectes destacables fitxa tècnica del TBC:

4-TERT-BUTYL CATECHOL EXTRA PURE MSDS

Nº CAS: 98-29-3 MSDS

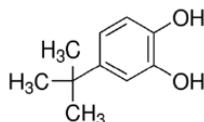


MATERIAL SAFETY DATA SHEET (MSDS)

SECCIÓN 1: Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

1.1. Identificador del producto

Forma del producto : Sustancia
:
Nº CAS : 98-29-3
Código de producto : 02383
Estructura química :



1.2. Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

1.2.1. Usos pertinentes identificados

Uso de la sustancia/mezcla : Laboratory chemicals, Manufacture of substances

1.2.2. Usos desaconsejados

No se dispone de más información

1.3. Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

LOBA CHEMIE PVT.LTD.
107 Wode House Road, Jehangir Villa, Colaba
400005 Mumbai - INDIA
T +91 22 6663 6663 - F +91 22 6663 6699
info@lobachemie.com - www.lobachemie.com

1.4. Teléfono de emergencia

Número de emergencia : + 91 22 6663 6663 (9:00am - 6:00 pm)

SECCIÓN 2: Identificación de los peligros

2.1. Clasificación de la sustancia o de la mezcla

Clasificación según reglamento (UE) No. 1272/2008 [CLP]

Toxicidad aguda (oral), categoría 4 H302
Toxicidad aguda (cutánea), categoría 3 H311
Irritación o corrosión cutáneas, categoría 1B H314
Sensibilización cutánea, categoría 1 H317
Peligroso para el medio ambiente acuático — Peligro crónico, categoría 2 H411

2.2. Elementos de la etiqueta**Etiquetado según el Reglamento (CE) N° 1272/2008 [CLP]**

Pictogramas de peligro (CLP)



GHS05

GHS06

GHS09

Palabra de advertencia (CLP)

: Peligro

Indicaciones de peligro (CLP)

: H302 - Nocivo en caso de ingestión.
 H311 - Tóxico en contacto con la piel.
 H314 - Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.
 H317 - Puede provocar una reacción alérgica en la piel.
 H411 - Tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.

Consejos de prudencia (CLP)

: P273 - Evitar su liberación al medio ambiente.
 P280 - Llevar guantes de protección, prendas de protección, gafas de protección, máscara de protección.
 P305+P351+P338 - EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.
 P310 - Llamar inmediatamente a un CENTRO DE TOXICOLOGÍA/médico.

SECCIÓN 9: Propiedades físicas y químicas**9.1. Información sobre propiedades físicas y químicas básicas**

Forma/estado	: Sólido
Masa molecular	: 166.22 g/mol
Color	: Creamish yellow.
Olor	: No hay datos disponibles
Umbral olfativo	: No hay datos disponibles
pH	: No hay datos disponibles
Grado de evaporación (acetato de butilo=1)	: No hay datos disponibles
Punto de fusión	: 52 - 55 °C
Punto de solidificación	: No hay datos disponibles
Punto de ebullición	: 285 °C
Punto de inflamación	: 113 °C

- Retalls aspectes destacables fitxa tècnica del DEHA



FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD
de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006

Fecha de emisión: 13.02.2013

Versión 1.0

SECCIÓN 1. Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

1.1 Identificador del producto

Artículo número	814671
Denominación	N,N-Dietilhidroxilamina (solución al 85 % en agua) para síntesis
Número de registro REACH	Este producto es una mezcla. Número de registro REACH véase sección 3.

1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados	Producto químico para síntesis Para informaciones adicionales a usos refiérase al portal Merck Chemicals (www.merck-chemicals.com).
--------------------	---

1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Compañía	Merck KGaA * 64271 Darmstadt * Alemania * Tel: +49 6151 72-0
Departamento Responsable	manuel.caceres@merckgroup.com ; Tel: 4254770 Ext. 5301
Representante regional	Merck S.A. Calle 10 No. 65-28 Bogotá D.C. Colombia Telf: 4254747 Fax: 4255407

1.4 Teléfono de emergencia	Línea Salvavidas CISTEMA-SURA 018000941414 018000511414 4055911
-----------------------------------	--

SECCIÓN 2. Identificación de los peligros

2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla

Clasificación (REGLAMENTO (CE) No 1272/2008)

Líquido inflamable, Categoría 3, H226
Toxicidad aguda, Categoría 4, Inhalación, H332
Toxicidad aguda, Categoría 4, Cutáneo, H312
Irritación cutáneas, Categoría 2, H315
Irritación ocular, Categoría 2, H319

Para el texto íntegro de las Declaraciones-H mencionadas en esta sección, véase la Sección 16.

Clasificación (67/548/CEE o 1999/45/CE)

	Inflamable	R10
Xn	Nocivo	R20/21
Xi	Irritante	R36/38

2.2 Elementos de la etiqueta

Etiquetado (REGLAMENTO (CE) No 1272/2008)

Pictogramas de peligro



Palabra de advertencia

Atención

Indicaciones de peligro

H226 Líquidos y vapores inflamables.

H312 + H332 Nocivo en contacto con la piel o si se inhala

H315 Provoca irritación cutánea.

H319 Provoca irritación ocular grave.

Consejos de prudencia

Prevención

P210 Mantener alejado de fuentes de calor

Intervención

P302 + P352 EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Lavar con agua y jabón abundantes.

P305 + P351 + P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Enjuagar con agua cuidadosamente durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto cuando estén presentes y pueda hacerse con facilidad. Proseguir con el lavado.

Etiquetado reducido (≤125 ml)

Pictogramas de peligro



Palabra de advertencia

Atención

Etiquetado (67/548/CEE o 1999/45/CE)

Símbolo(s)  Xn Nocivo

Frase(s) - R 10-20/21-36/38 Inflamable. Nocivo por inhalación y en contacto con la piel. Irrita los ojos y la piel.

Frase(s) - S 36/37 Úsense indumentaria y guantes de protección adecuados.

Etiquetado reducido (≤125 ml)

Símbolo(s)  Xn Nocivo

Frase(s) - R 10-20/21 Inflamable. Nocivo por inhalación y en contacto con la piel.

Frase(s) - S 36/37 Úsense indumentaria y guantes de protección adecuados.

2.3 Otros peligros

Ninguno conocido.

7.2 Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades

Condiciones de almacenamiento

Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado. Manténgase separado del calor y de las fuentes de ignición.

Almacenar entre +15°C y +25°C.

SECCIÓ 9. Propiedades físicas y químicas**9.1 Información sobre propiedades físicas y químicas básicas**

Forma	líquido
Color	incolore
Olor	aminado
Umbral olfativo	No hay información disponible.
pH	No hay información disponible.
Punto de solidificación	-25 °C
Punto /intervalo de ebullición	125 - 130 °C a 1.013 hPa
Punto de inflamación	46 °C Método: c.c.
Tasa de evaporación	No hay información disponible.
Inflamabilidad (sólido, gas)	No hay información disponible.
Límite de explosión, inferior	No hay información disponible.
Límite de explosión, superior	No hay información disponible.
Presión de vapor	43 hPa a 25 °C
Densidad relativa del vapor	No hay información disponible.
Densidad relativa	0,9 g/cm ³ a 20 °C
Solubilidad en agua	a 20 °C soluble