

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



**CONTRIBUCION AL ESTUDIO EXPLORA-
TORIO PARA BENEFICIAR DESPERDICIOS
DE MATERIALES TERMOPLASTICOS**

TESIS PROFESIONAL

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N**

**HUGO H. MARTINEZ ROJAS
M. ALBERTO MARTINEZ VILCHIS**

MEXICO, D. F.

1973



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

*A quienes debo todo,
MIS PADRES:
Paulino y Salustia*

Con mi afecto, a mis hermanos:

*Hermelinda, Lilia
Paulino y Enrique*

Al inimitable profesor

*Quím. Julio Terán Z.
por su valiosa ayuda,
su sabio consejo y su
gran calidad humana*

Con mis mejores amistades a:

*Alberto y Rafael
por su constante ayuda*

Jurado Asignado

Presidente Prof. JULIO TERAN ZAVALAETA
Vocal Prof. ATONIO REYES CHUMACERO
Secretario Prof. FERNANDO ITURBE HERMAN
1er. Suplente Prof. CARLOS CASTAÑEDA ESTRADA
2º Suplente Prof. MARGARITA GONZALEZ TERAN

FACULTAD DE QUIMICA

Sustentantes:

HUGO HECTOR MARTINEZ ROJAS

MARIO ALBERTO MARTINEZ VILCHIS

Asesor del tema:

QUIM. JULIO TERAN ZAVALAETA

INDICE

Página.

CAPITULO I

INTRODUCCION Y GENERALIDADES

1.1	Introducción	1
1.2	Generalidades	1
1.2.1	Polímeros de Condensación	3
1.2.2	Polímeros de Adición	4
1.2.3	Degradación de Polímeros	4
1.2.4	Degradación Térmica y Mecanismos Cinéticos	7
1.2.5	Ruptura al azar de enlaces de Polímero Homogéneo	15
1.2.6	Cinética Química de la Depolimerización	17

CAPITULO II

OBJETIVOS, MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

II.1	Objetivos	28
II.2	Materiales y Métodos Experimentales	28
II.2.1	Polipropileno	30
II.2.2	Polietileno	33
II.2.3	Nylon-6	34
II.2.4	Cloruro de Polivinilo (PVC)	36
II.2.5	Elvax	37
II.2.6	Makrolón	38
II.2.7	Poliuretano	38
II.2.8	Acetato de Celulosa	39
II.2.9	Acetato de Polivinilo (PVA)	39
II.2.10	Acrilán	40
II.2.11	Dacrón	40

CAPITULO III

APLICACIONES Y RESULTADOS

III.1	Aplicaciones	42
III.2	Algunas propiedades físicas de los productos de pirólisis	45
III.2.1	Potencial de Hidrógeno (p_H)	46
III.2.2	Densidad	46
III.2.3	Viscosidad	47
III.2.4	Índice de refracción	48
III.2.5	Puntos de fusión de las Ceras	49
III.3	Espectros de los productos de la Pirólisis	49
III.3.1	Cromatograma de Peso Molecular Medio	49
III.3.2	Cromatografía de Gases	50
III.3.3	Espectro de Infrarrojo	51
III.3.4	Espectro de masa	53

CAPITULO IV

DISEÑO Y CALCULO DEL EQUIPO

IV.1.1	Diseño de la Pileta de Lavado	68
IV.1.2	Canastillas para secado	69
IV.1.3	Triturador	69
IV.1.4	Diseño del Reactor	69
IV.1.5	Diseño del Intercambiador de Calor	71
IV.1.6	Barriles de Almacenamiento de Producto	79
IV.1.7	Tanque de Almacenamiento de Combustible	79
IV.1.8	Fogón y Horno	79
IV.2	Descripción de los Equipos del Diagrama de Flujo	80
IV.2.1	Descripción de las Corrientes Principales	80
IV.3	Balance de Materia	81
IV.4	Balance de Calor	81

CAPITULO V

COSTO DEL EQUIPO DE PROCESO

V.1	Costo total de Inversión Fija	87
-----	-------------------------------	----

V.2	Costo de Producción	89
V.3	Balance de Estado de Pérdidas y Ganancias	90
V.4	Rentabilidad	91

CAPITULO VI

	CONCLUSIONES	92
--	--------------	----

CAPITULO VII

	BIBLIOGRAFIA	94
--	--------------	----

C A P I T U L O I

1-1 INTRODUCCION

En el presente trabajo sobre la descomposición térmica de los termoplásticos, se trata de encontrar una posible solución al problema de deshacerse de los desperdicios, como bolsas de polietileno, botellas de PVC, polipropileno, polietileno, etc; de uso normal en las grandes ciudades como el Distrito Federal, y que cada día tienen mayor demanda y aceptación por parte de los consumidores, debido a que llegan a superar las propiedades tanto físicas como químicas de los materiales tradicionales y son más económicos, además de que no deben ser reprobados porque su "memoria" ocasiona productos inferiores en propiedades mecánica, eléctricas, químicas y físicas.

1.2 GENERALIDADES

Normalmente en los basureros públicos se entierran los plásticos -- junto con la demás basura que ya no es posible procesarse más, tal como: papel, cartón, tela, etc.; pero los plásticos no se descomponen -- como otros desperdicios, debido a sus propiedades (físicas y químicas). Aunque se han hecho experimentos para compactar los desperdicios plás-

ticos y formar láminas que se utilizan como plafones, otros experimentos - se están realizando incinerando los plásticos en lechos fluidizados con lavado de gases, no se ha podido llevar a los procesos a escala industrial y se ha creado una gran acumulación a través de los años.

En México, específicamente en el D. F. se recogen aproximadamente - unas 6,000 Ton/día de basura de la cual el 4% en peso es de termoplásticos. (*).

Para entender este tema debemos comprender que es un plástico y su clasificación.

Los plásticos se fabrican a partir de materias vegetales, minera - les e incluso animales pero todos tienen como característica común la de hallarse constituidos por macromoléculas que resultan de la unión (poli - merización) de numerosos grupos de átomos todos ellos iguales, que repi - ten la misma fórmula o motivo elemental del cuerpo de donde provienen (a - este último se le llama monómero), hasta formar una unidad de eslabones de moléculas sencillas que pueden ser moldeadas por acción del calor, la pre - sión y la catálisis, en múltiples formas funcionales. Los plásticos co - merciales no contienen solamente al polímero, sino también algunas otras - substancias como: aditivos, colorantes, plastificantes, etc. Que van a -- contaminar en la pirólisis los productos que se obtengan.

A pesar de la extensa variedad de plásticos, los podemos dividir - en dos grupos fundamentales: los termofijos y los termoplásticos.

=====

(*) Datos proporcionados por la Oficina de Estudios y Proyectos de Dese - chos Sólidos en el Dpto. de Limpia del D. F.

Los termofijos son aquellas cadenas poliméricas que una vez endurecidas por efecto del calor, la presión o la catálisis no es posible reblandecerlos por aplicación ulterior de calor ni tampoco cambiar su estructura macromolecular con ningún solvente conocido, resultan pues infusibles, insolubles, incompresibles, incombustibles e imputrecibles como son las resinas fenólicas, de urea, melamina, etc.

En cambio los termoplásticos se pueden ablandar y descomponer por el calor, bien sea durante o después de su fabricación y son solubles en ciertos solventes orgánicos total o parcialmente. Son combustibles dando productos de pirólisis, como son los poliestirénicos, vinílicos, acrílicos, etc.

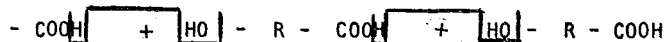
Los termoplásticos son sustancias químicas que se obtienen en general por el proceso de polimerización, que fué dividido por Carothers en dos grupos conocidos como: polimerización por adición y por condensación.

1.2-1. POLIMEROS DE CONDENSACION

La formación de polímeros por condensación tiene lugar entre dos moléculas polifuncionales para producir una molécula polifuncional más larga, con la posible eliminación de una molécula pequeña, ejemplo:



Como se ve para que se produzcan cadenas largas será necesario que las sustancias participantes sean cuando menos bifuncionales, ejem:



nes de los polímeros.

La degradación de los polímeros ha interesado a los hombres de ciencia debido a que los materiales naturales como el hule, gutta percha, etc.; se descomponían fácilmente. Con el desarrollo de la industria de los plásticos modernos en los años 30's se empezaron a interesar en la naturaleza de los procesos deteriorativos en los plásticos conocidos en ese tiempo, encontrándose que podían mejorarse sus condiciones de estabilidad agregándoles pequeñas concentraciones de aditivos tales como antioxidantes, estabilizadores de calor y luz, etc.

Entre 1945 y 1950 otros estudios científicos se desarrollaron (1) continuándose aún hoy en día en diferentes partes han sido estimulados por el explosivo incremento en el uso y aplicación de los materiales sintéticos.

Las reacciones de degradación son importantes en dos fases de la vida de un polímero sintético: Primero durante su fabricación ya sea en el proceso de calentamiento, moldeado o extrusión, pudiendo ocurrir reacciones térmicas y de oxidación. En algunos materiales los efectos deteriorativos por agentes como fuerzas mecánicas o hidrólisis pueden ser importantes; segundo, durante su vida útil por su uso normal hay deterioraciones que se pueden deber a prolongadas exposiciones ambientales.

Las reacciones de degradación de polímeros se han clasificado de la siguiente manera:

a).- Una considera más obvio tratar las degradaciones de los materiales de acuerdo a su estructura química, como hidrocarburos, compuestos clorados, olefínicos, etc.

nes de los polímeros.

La degradación de los polímeros ha interesado a los hombres de ciencia debido a que los materiales naturales como el hule, gutta percha, etc.; se descomponían fácilmente. Con el desarrollo de la industria de los plásticos modernos en los años 30's se empezaron a interesar en la naturaleza de los procesos deteriorativos en los plásticos conocidos en ese tiempo, encontrándose que podían mejorarse sus condiciones de estabilidad agregándoles pequeñas concentraciones de aditivos tales como antioxidantes, estabilizadores de calor y luz, etc.

Entre 1945 y 1950 otros estudios científicos se desarrollaron (1) continuándose aún hoy en día en diferentes partes han sido estimulados por el explosivo incremento en el uso y aplicación de los materiales sintéticos.

Las reacciones de degradación son importantes en dos fases de la vida de un polímero sintético: Primero durante su fabricación ya sea en el proceso de calentamiento, moldeo o extrusión, pudiendo ocurrir reacciones térmicas y de oxidación. En algunos materiales los efectos deteriorativos por agentes como fuerzas mecánicas o hidrólisis pueden ser importantes; segundo, durante su vida útil por su uso normal hay deterioraciones que se pueden deber a prolongadas exposiciones ambientales.

Las reacciones de degradación de polímeros se han clasificado de la siguiente manera:

a).- Una considera más obvio tratar las degradaciones de los materiales de acuerdo a su estructura química, como hidrocarburos, compuestos clorados, olefínicos, etc.

b).- La otra considera que hay dos tipos generales de procesos de degradación de polímeros que se corresponden de un modo general a los dos tipos de polimerización por adición y condensación.

La degradación al azar es análoga a la polimerización por condensación, aquí la ruptura de cadena o escisión ocurre al azar en cualquier punto a lo largo de la cadena, dejando fragmentos los cuales son generalmente grandes comparados con la unidad monomérica.

La depolimerización de reacción en cadena pone en libertad sucesivamente unidades monómeras de una terminal de la cadena en una reacción de despropagación o desencadenamiento la cual es esencialmente inversa a la polimerización por adición.

Es posible diferenciar entre ambas, en algunos casos por el peso molecular del residuo como una función del grado de reacción; el último producto de la degradación al azar es probablemente una mezcla dispersa de fragmentos de peso molecular arriba de varios cientos del monómero, en tanto que la polimerización en cadena produce cantidades grandes de monómero.

Estas dos clasificaciones pueden ocurrir combinada o separadamente, pudiendo ser iniciadas por agentes como: temperaturas altas, luz ultravioleta, oxígeno, ozono u otro agente despolimerizante.

La disminución del peso molecular de un polímero es un proceso de depolimerización o sea el inverso al de polimerización. La polimerización simple esta compuesta de tres fases: iniciación, propagación y terminación; similarmente el proceso de depolimerización tiene una iniciación (al azar o en cadena), una despropagación y una reacción de termina -

ción.

De los valores presentados en las tablas I y II, se puede concluir que las reacciones ocurren por un mecanismo de radicales libres puesto que se necesita una menor energía para su formación que para efectuarse un rompimiento heterolítico (iónico). Además existe la acción de ciertos inhibidores, los cuales en muy pequeñas cantidades "frenan" el proceso.

1.2.4- DEGRADACION TERMICA

La primera serie de investigaciones sobre el mecanismo de la depolimerización térmica fué hecha por Vatinov, Kobekó y Marei (2); pero ellos creían que la reacción se efectuaba con rompimientos de las uniones al azar, como en el caso de los polímeros de condensación, este error lo hubieran evitado si hubieran hecho mediciones del peso molecular a intervalos regulares durante el curso de la reacción.

Grassie y Melville (3) consideraron la posibilidad de varios modos de reacción; primera: antes de que apareciera una cantidad apreciable de monómero, el peso molecular medio se disminuía hasta una pequeña fracción del valor inicial; esta teoría se explicaría por rompimientos al azar de la manera que se explicó anteriormente. La segunda suposición fué la siguiente: que todas las cadenas de polímero, empezaban a producir moléculas de uno de los extremos de cada cadena, en este caso, el peso molecular iba disminuyendo durante la reacción, se iba desprendiendo monómero. La tercera suposición consistió en que de todas las cadenas de polímero existentes, una cadena empieza a desprender monómeros y continúa del mismo extremo hasta que se acaba esa cadena rápidamente y así sucesivamente una por una de las cadenas hasta agotarse; en este mecanismo durante la reac--

ción permanece el peso molecular y va aumentando la cantidad de monómero.

El Proceso de escisión al azar es meramente estadístico y pueden formularse las ecuaciones de velocidad en base de cálculos probabilísticos. La iniciación en los extremos de la cadena consiste en la activación de ellos para formar un radical libre terminal. Las reacciones de transferencia pueden producir rupturas por una iniciación al azar o por pérdida de un radical que puede reaccionar con otra cadena de polímero (intermolecular) o con ella misma (intramolecular) y así producir otros radicales que siguen el proceso.

La cinética de la depolimerización emplea los siguientes conceptos generales:

El interés desde el punto de vista cinético y accesible a experimentación es la longitud de cadena y peso molecular promedio, la cantidad de productos volátiles formados (principalmente monómero) y fragmentos de cadenas cortas) pueden medirse por alguna propiedad física.

Las expresiones para las diversas longitudes de cadena promedio pueden formularse en términos de concentraciones. El número promedio de longitud de cadena (o grado de polimerización número promedio), excluyendo volátiles esta dado por:

$$\bar{p}_{n,t} = \frac{\sum_{p=L+1}^{P_0} (n_p) P}{\sum_{p=L+1}^{P_e} (n_p) P} \quad (1)$$

Aquí el término $\bar{P}'_{n,t}$ es la longitud de cadena número promedio no incluyendo volátiles del polímero residual en el tiempo t del proceso de degradación, $\{n_p\}$ es la concentración en moles por unidad de volumen de grado de polimerización P ; P_0 es la longitud de cadena inicial y L es la longitud de las partes volátiles más largas (partes volátiles tienen longitudes de cadena de 1 a L). La suma en el numerador es despreciable, pero el número de moles unidad monomérica de un polímero contenido en un volumen unitario. (Una unidad monomérica (o mer)) una mol de un polímero es aproximadamente igual al peso atómico en gramos de la unidad monomérica (o mer) el cual significa la unidad de un polímero homogéneo lineal. Considerando que la densidad, o volumen molar para la unidad monomérica en el polímero de bulto es V_m , siendo independiente de la longitud de la cadena, entonces:

$$\sum_{p=L+1}^{P_0} \{n_p\} P = \frac{1}{V_m} \frac{\text{Unidad mol monomérica}}{\text{Volumen unitario}} \equiv \text{cte} \quad (2)$$

y

$$\sum_{p=L+1}^{P_0} \{n_p\} = \frac{1/V_m}{\bar{P}'_{n,t}} \quad (3)$$

Esta constante no depende del valor P_0 ó de L . Las concentraciones de enlaces de cadenas principales de acuerdo a las ecuaciones (2) y (3) están dadas por:

$$\sum_{p=L+1}^{P_0} \{n_p\} (P-1) = \frac{\bar{P}'_{n,t} - 1}{V_m \bar{P}'_{n,t}} \quad (4)$$

Puede verse que las concentraciones de cadenas permanecen prácticamente constantes para valores bajos de $\bar{P}_{n,t}^1$.

El número promedio de longitud de cadena se formula en forma usual sin usar concentraciones. El volumen total permanece constante en caso de soluciones de polímeros y solamente las concentraciones de cadenas de largo P pueden variar con el tiempo. Por lo que en este caso de polímeros de bulto n_p y el volumen cambia simultáneamente. $n_p = \left[n_p \right] = n_p / V_t$ para el polímero residual, aquí n_p es el número total de moles de cadenas de longitud P y V_t es el volumen aparente de bulto al tiempo t.

El volumen aparente de bulto al tiempo t está dado por la ecuación 5.

$$V_t = V_m \left[1 - \sum_{p=1}^L \left[n_p \right] P \right] \quad (5)$$

Aquí V_m es el volumen molar de la unidad monomérica. La magnitud de L esta regida por la relación de la energía requerida para romper una mol de enlace de la cadena principal al calor molar de evaporación del monómero.

El peso promedio de longitud de cadena $\bar{P}_{w,t}^1$ al tiempo t excluyen do compuestos volátiles esta dado por:

$$\bar{P}_{w,t}^1 = \frac{\sum_{p=L+1}^{P_0} \left[n_p \right] P^2}{\sum_{p=L+1}^{P_0} \left[n_p \right] P} = V_m \sum_{p=L+1}^{P_0} \left[n_p \right] P^2 \quad (6)$$

y la viscosidad promedio sin volátiles, se expresa por la ecuación (7) donde a es el exponente en la ecuación de Mark-Houwink, $\left[\eta \right] = K M^a$

$$\bar{P}_{v,t} = \left(\frac{\sum_{p=L+1}^{P_0} \left(\frac{n_p}{P} \right)^{a+1}}{\sum_{p=L+1}^{P_0} \left(\frac{n_p}{P} \right)^a} \right) \left(\sum_{p=L+1}^{P_0} \left(\frac{n_p}{P} \right)^{a+1} \right)^{1/a} \quad (7)$$

Las distribuciones de tamaño molecular excluyendo volátiles también puede expresarse en términos de concentraciones. El número de moles de la unidad monomérica contenida en $\left(\frac{n_p}{P} \right)$ esta dado por $P \left(\frac{n_p}{P} \right) = \left(\frac{m_p}{P} \right)$. Si los moles totales se consideran y n_p representa el número de cadenas de grado de polimerización P en una mol unidad monomérica de polímero entonces $m_p = n_p P$ es numéricamente igual a el peso de las cadenas P en gramos, partiendo de un gramo de polímero.

Un parámetro importante es el número promedio, \underline{s} , de escisiones de cadenas que han sufrido las cadenas de polímero principal. El número inicial promedio de longitudes de cadena en el caso de polímeros homogéneos se toma como la cadena original; \underline{s} se relaciona a \bar{P}_0 por la longitud de cadena número promedio (incluyendo volátiles) al tiempo t del proceso de degradación por:

$$\bar{P}_{n,t} = \bar{P}_0 / (s+1) \quad (8)$$

es algunas veces referida como el grado de degradación. La expresión para el número promedio de longitud de cadena (excluyendo volátiles) en términos de \underline{s} es mucho más complicada que la ecuación (8).

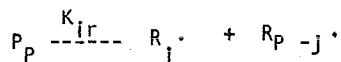
Otro parámetro útil es la heterogeneidad (polidispersión) U , de la muestra de polímero:

$$U = \bar{P}_{n,t} \left(\bar{P}_{w,t} - \bar{P}_{n,t} \right) = \sigma^2 \quad (9)$$

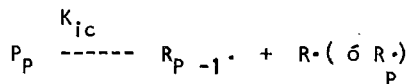
La longitud de cadena promedio puede referirse a muestras degradadas o no degradadas; los volátiles se incluyen en este caso. σ es la desviación me dia cuadrática para el número de distribuciones.

Los mecanismos totales del proceso de polimerización pueden ser - representados por las siguientes ecuaciones:

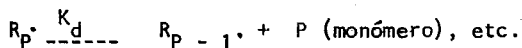
Iniciación al azar



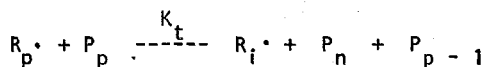
Iniciación terminal



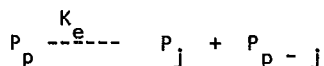
Depropagación



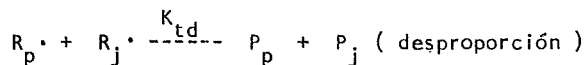
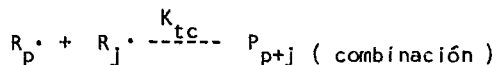
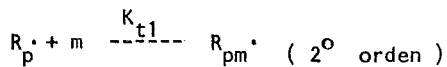
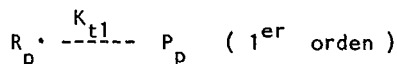
Transferencia



Escisión



Terminación

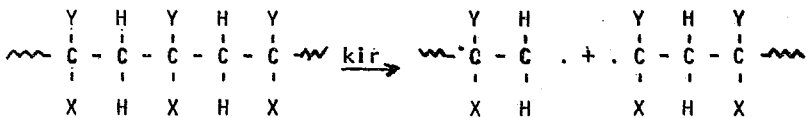


en donde P , es la longitud de cadena del material y P_i , P_j , etc. y R_i , R_j , etc., representan respectivamente las moléculas de polímero y radicales de longitud de cadena i , j , etc.

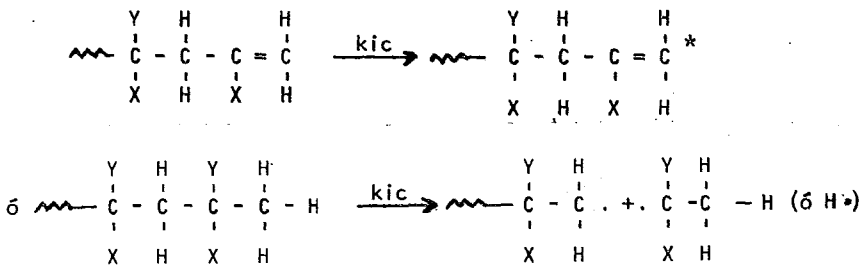
Tomando en cuenta las observaciones de Grassie, Melville,; Simha, Wall, y Blatz resolvieron la ecuación de velocidad de la reacción de arriba y obtuvieron expresiones para la dependencia del tiempo en cada cadena en un número promedio de la longitud de cadena del residuo del polímero y para la conversión fraccional del monómero en términos de la longitud cinética de la cadena del proceso de depolimerización y de la longitud de la cadena del polímero original, la expresión para el cambio del peso molecular fué tomada en cuenta en una cantidad razonable por los cambios en los pesos moleculares experimentales que habían sido reportados por Grassie y Melville.

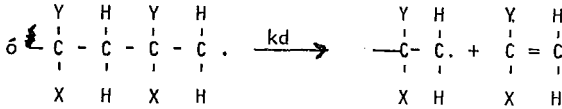
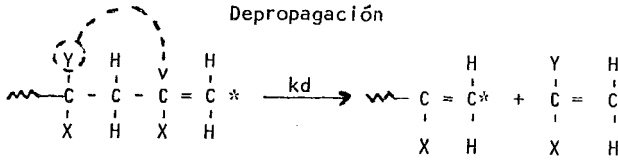
Los procesos cinéticos de ruptura al azar y en las terminales de cadena se muestran en los siguientes mecanismos:

Iniciación de ruptura de la cadena al azar

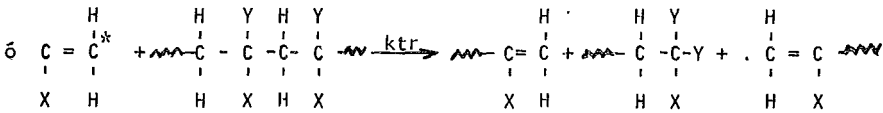
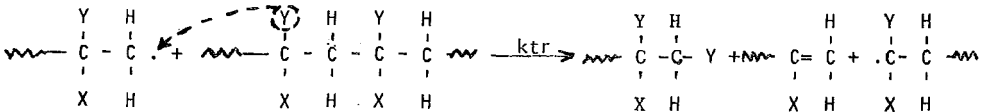


Iniciación en el extremo de la cadena.

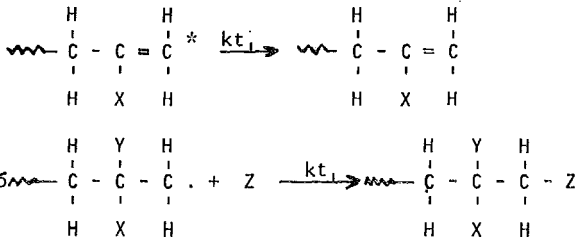




Transferencia con ruptura de cadena al azar.

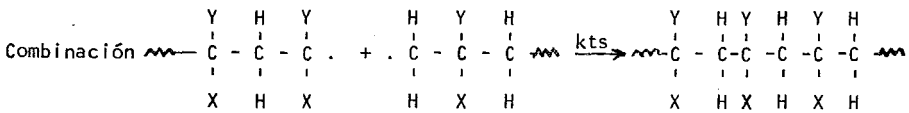


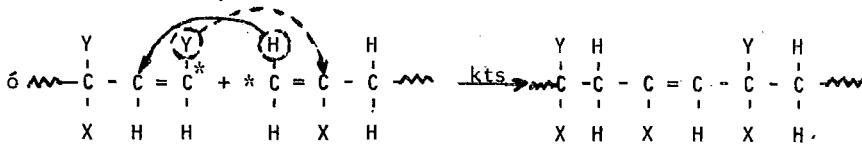
Terminación de primer orden.



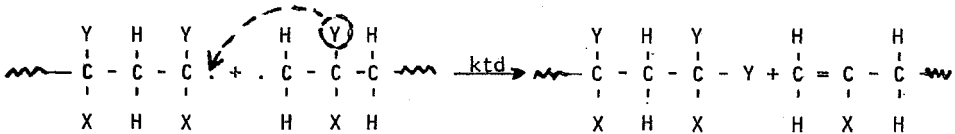
donde Z es cualquier tipo de molécula cuyas concentraciones permanecen -
prácticamente constantes.

Terminación de segundo orden.





Desproporción



1.2.S RUPTURA AL AZAR DE ENLACES EN UNA MUESTRA DE POLIMERO HOGENEO.

La degradación al azar bajo ciertas condiciones dadas, puede resolverse por dos caminos. Primero: las probabilidades de formación de fragmentos de diferentes tamaños de degradación pueden calcularse y Segundo: Pueden usarse ecuaciones cinéticas diferenciales para la formación de fragmentos de ciertas longitudes.

Para el primer caso se considera que hay m_0 cadenas de longitud P_0 presentes en el material homogéneo; el número de enlaces iniciales es por lo tanto $m_0 (P_0 - 1)$.

Si s es el número promedio de enlaces rotos por cadena original en un cierto tiempo de degradación, entonces $m_0 s$ enlaces son rotos de la muestra polimérica. El grado de degradación se define como:

$$\alpha = m_0 s / m_0 (P_0 - 1) = S / P_0 - 1 \quad (1^a)$$

0 para valores grandes de P_0

$$\alpha = S / P_0 \quad (2^a)$$

Imaginando una cadena de longitud original P_0 ; s de sus en -

laces se rompen. La probabilidad de que el k-ésimo enlace sea roto es:

$$w_k = S/P_0 - 1 = \alpha \quad (3^a)$$

La probabilidad de que el k-ésimo enlace permanezca intacto:

$$\bar{w}_k = (P_0 - 1) - S/P_0 - 1 = 1 - \alpha \quad (4^a)$$

Para obtener de la cadena original, una longitud de cadena - P, un enlace tiene que ser roto, los siguientes enlaces P-1 permanecen intactos hasta que el P-ésimo enlace se rompe. La probabilidad de este evento es igual al producto de las probabilidades de todos los eventos simples que lo integran.

La probabilidad de quebrar dos enlaces = α^2

La probabilidad de quebrar P-1 enlaces = $(1 - \alpha)^{P-1}$

De aquí que la probabilidad de formación de una cadena de longitud P es:

$$w_p = \alpha^2 (1 - \alpha)^{P-1} \quad (5^a)$$

El número de probabilidades de como las cadenas de longitud - P pueden ser formadas de esta manera ocurre cuando P_0 es larga; $P_0 - P$ por cadena original y para el polímero completo $m_0 (P_0 - P)$. El número de P cadenas formadas por lo tanto:

$$m_0 (P_0 - P) w_p = m_0 (P_0 - P) \alpha^2 (1 - \alpha)^{P-1} \quad (6^a)$$

De aquí que la fracción monomérica de unidades que contienen cadenas de largo P, en la muestra del polímero completo es:

$$\psi_p = \frac{P}{P_0} (P_0 - P) \alpha^2 (1 - \alpha)^{P-1} \quad (7^a)$$

Pero Hay otras probabilidades para la formación de cadenas P si no hay enlaces rotos en un extremo de la cadena a los (P - 1) en -

laces y el P-ésimo enlace roto son formados. La probabilidad de este evento es:

$$W_p^1 = \alpha (1 - \alpha)^{P-1} \quad (9^a)$$

El número de caminos para formar P cadenas de una cadena original es por lo tanto de dos, el número de caminos para la muestra completa es $2m_0$ de ahí que el número de cadenas formadas en este sentido es de:

$$2 m_0 \alpha (1 - \alpha)^{P-1} \quad (9^a)$$

Si la fracción de monómeros comprendidas entre estas P cadenas es:

$$\psi_p^1 = \frac{P}{P_0} 2 \alpha (1 - \alpha)^{P-1} \quad (10^a)$$

La posibilidad de que la cadena original permanezca intacta también tomándola en consideración es:

$$W_{P_0} = (1 - \alpha)^{P_0-1} \quad (11^a)$$

La fracción de monómeros contenidos en las cadenas remanentes es:

$$\psi_{P_0} = m_0 P_0 (1 - \alpha)^{P_0-1} / P_0 m_0 = (1 - \alpha)^{P_0-1} \quad (12^a)$$

Al sumar (11a) y (12a) queda la ecuación global:

$$\psi_p + \psi_p^1 = \frac{P}{P_0} (P_0 - P) \alpha^2 (1 - \alpha)^{P-1} + \frac{P}{P_0} 2 \alpha (1 - \alpha)^{P-1} \quad (13^a)$$

que es la fracción total de cadenas formadas.

1.2.6 CINETICA QUIMICA DE LA DEPOLIMERIZACION

La velocidad de formación de cadenas de longitud P se muestra a continuación, para un polímero monodisperso:

$$+ \frac{dn_p}{V dt} = - k_{ir} (P-1) [n_p] - 2 k_{ic} [n_p] - k_{tr} [R] (P-1) [n_p]$$

RUPTURA DE CADE-
NA AL AZAR

INICIACIÓN
EN UN EXTRE-
MO DE CADE-
NA

INICIACION POR --
TRANSFERENCIA

$$+ k_{tr} [R_p] \sum_{P=L+L}^{P_0} (P-1) [n_p] + 2 k_{tr} [R] \sum_{P'=P+L}^{P_0} [n_p] \quad (1b)$$

TERMINACION DE RADICALES
R_p POR TRANSFERENCIA

FORMACION DE CADENAS DE LONG
P POR TRANSFERENCIA CON FRAG
MENTOS DE CADENAS

$$+ K_{td} [R_p] + k_{td} [R] [R_p] + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{n=1}^{P-1} [R_n] [R_{P-n}]$$

TERMINACION
DE 1^{er} orden

TERMINACION POR
DESPROPORCION

TERMINACION POR COMBINACION

donde n_p es el número total de moles para cadenas de longitud P en un volumen V_t al tiempo t, $[n_p]$ es la concentración molar de cadenas de longitud P al tiempo t, R_p es la concentración de radicales P, R es la concentración total de todos los radicales en el sistema y L es la longitud de cadenas para las moléculas de polímero más largas pero volátiles.

La velocidad de desaparición de las cadenas iniciales de longitud P_0 esta dada por:

$$- \frac{dn_{P_0}}{V dt} = (P_0 - 1) k_{ir} [n_{P_0}] + 2 k_{ic} [n_{P_0}] + k_{tr} R (P_0 - 1) [n_{P_0}] + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{n=1}^{P_0 - 1} [R_n] [R_{P_0 - n}] \quad (2b)$$

La velocidad de formación de moles volátiles unidad monomérica hasta incluir cadenas de longitud L para cada volumen unitario del monómero esta dada por:

$$\frac{d \sum_{p=1}^L m_p}{dt} = k_d [R] + \frac{2k_{te}}{V_m \bar{P}'_{n,t}} + k_t \frac{\bar{P}'_{nt} - 1}{\bar{P}'_{n,t} V_m}$$

$$\left(\sum_{p=1}^L P [R_p] + k_{tr} L \quad L+1 \quad \frac{[R]}{V \bar{P}'_{n,t}} \right) \quad (3b)$$

$$+ k_{t_1} \sum_{p=1}^L P [R_p] + k_{td} [R] \sum_{p=1}^L P [R_p]$$

$$+ \frac{1}{2} k_{te} \sum_{p=1}^L \left(P \sum_{p=1}^L [R_n] [R_{p-n}] \right)$$

La moles de monómero producido para cada volumen unitario de polímero son:

$$\frac{dm_1}{dt} = k_d [R] + \frac{2k_{te}}{V_m \bar{P}'_{n,t}} + k_{tr} [R_1] \frac{\bar{P}'_{n,t} - 1}{V_m \bar{P}'_{n,t}} + 2 k_{tr} \frac{[R]}{V_m \bar{P}'_{n,t}} \quad (4b)$$

$$+ k_{t_1} [R] + k_{td} [R] [R_1]$$

El monómero formado por depropagación (primer término a la derecha de la ec. (4b), es predominante si la longitud de cadenas cinética es mayor que unas pocas unidades monoméricas para cada iniciación.

Para obtener la velocidad de formación de productos volátiles de la cantidad total de polímero en el tiempo t, es necesario que las ecuaciones (3b) y (4b) se multipliquen por el volumen V_t de polímero a este tiempo (V_t , se obtiene por la ecuación (5)). La velocidad de cambio de la pérdida de peso fraccional del polímero o velocidad de conversión fraccional C esta dada por:

$$\frac{dW_t}{W_0 dt} = + \frac{dc}{dt} = - \frac{d(W_0 - W_t)}{W_0 dt} = \frac{V_t}{W_0} \frac{d(\sum_{p=1}^L [mp])}{modt} = \frac{d(\sum_{p=1}^L m p_0 \text{ total})}{modt} \quad (5b)$$

donde W_t es la pérdida de peso durante el tiempo de reacción t , m_0' es el número total de moles unidad monomérica de polímero $t=0$, y W_0 es el peso inicial de la muestra de polímero.

El primer término $K_{ir} (P-1) [np]$ en la ecuación (1b) muestra que la velocidad de iniciación al azar se considera proporcional a las concentraciones de enlaces de cadena principal en el polímero, con una constante de velocidad que es independiente de la localización de esos enlaces en las cadenas. El factor dos en el segundo término de la ec. (2b) indica que cada molécula de polímero tiene dos extremos; este factor puede incorporarse en la constante de velocidad si se desea. El factor dos en el quinto término se debe a el hecho de que hay dos posibilidades de obtener cadenas de longitud P de cadenas más largas que P . El factor $1/2$ en el último término se debe a el hecho de que cada reacción de las cadenas se cuenta doble. Las ecuaciones (1b) y (2b) representan expresiones de la velocidad de cambio de las distribuciones. La velocidad de formación de volátiles puede medirse directamente por varios métodos (ejemplo: medidas de pérdida de peso).

Las ecuaciones de velocidad para las concentraciones de radicales, excepto para $[R_1]$, en cualquier tiempo t del proceso son:

$$\begin{aligned} \frac{dR_p}{V dt} &= 2 k_{ir} \sum_{p=1}^{P_0} [n_p] + 2 k_{ic} [n_{p+1}] + k_d [R_{p+1}] \\ &- k_d [R_p] + 2 k_{tr} [R] \sum_{p=1}^{P_0} [n_p] - k_{tr} [R_p] \sum_{p=L+1}^{P_0} (P-1) [n_p] \quad (6b) \\ &- k_{t1} [R_p] - k_{td} [R_p] [R] - k_{tc} [R][R_p] \end{aligned}$$

En la ecuación (6b) las cadenas de longitud más pequeña que $L + 1$ no se representan. La velocidad de producción de radicales R_1 a R_L está dada por:

$$\begin{aligned} \frac{dR_p}{V dt} &= k_d \left[n_{L+1} \right] + 2k_{ir} \sum_{p=L+1}^{P_0} \left[n_p \right] + 2k_{ic} \left[n_{L+1} \right] \\ &+ 2k_{tr} \left[R \right] \sum_{p=L+1}^{P_0} \left(n_p \right) - k_{tr} \left[R_1 \right] \sum_{p=L+1}^{P_0} (p-1) \left[n_p \right] \quad (7b) \\ &- k_{t_1} \sum_{p=1}^{P_0} \left[R_p \right] - k_{td} \left[R_p \right] \left[R \right] - k_{te} \left[R_1 \right] \left[R \right] \end{aligned}$$

para obtener la concentración total de radicales R , la ecuación (6b), puede considerarse para todos los valores posibles de P . Si se considera que existe una condición estable entonces $dR_p/V_t dt \cong 0$.

La velocidad de cambio de concentración de radicales totales está dada por la ecuación (8b):

$$\begin{aligned} \frac{dR}{V+dt} &= \frac{d \sum_{p=1}^{P_0} R_p}{V+dt} = 2k_{ir} \left(\sum_{p=L+2}^{P_0} \left(\left[p - (L+1) \right] \left[n_p \right] \right) + L \sum_{p=L+1}^{P_0} \left[n_p \right] \right) \\ &+ 2 \left(2k_{ic} \sum_{p=L}^{P_0} \left[n_p + 1 \right] \right) + 2k_{tr} \left[R \right] \quad (8b) \\ &\left(\sum_{p=L+2}^{P_0} \left[p - (L+1) \right] \left[n_p \right] + L \sum_{p=L+1}^{P_0} \left[n_p \right] \right) \\ &- k_{tr} \left[R \right] \frac{\bar{P}'_{n,t} - 1}{V_m \bar{P}'_{n,t}} - k_{t_1} \left[R \right] - \left[R \right]^2 (k_{td} - k_{tc}) \end{aligned}$$

El factor dos en el segundo término del lado derecho de la ecuación (8b) se debe al hecho de que un radical R_1 se produce en cualquier momento y otro radical se forma. De la ecuación (3b) se obtiene:

$$\frac{dr}{Vdt} = 0 = \frac{2}{V_m \bar{P}'_{n,t}} \left[(\bar{P}'_{n,t} - 1) k_{ir} + 2 k_{ic} \right] + \left[R \right] \left[\frac{k_{tr} (\bar{P}'_{nt}) - 1 - k_n}{V_m \bar{P}'_{n,t}} \right]$$

ó

$$\frac{k_{tr} (\bar{P}'_{nt} - 1) - k_{tr}}{V_m \bar{P}'_{n,t}} + \left\{ \left[\frac{k_{tr} (\bar{P}'_{n,t} - 1)}{V_m \bar{P}'_{n,t}} - k_{t_1} \right]^2 + \frac{8}{V_m \bar{P}'_{n,t}} (k_{td} + k_{tc}) \right\} \quad (9b)$$

$$R = \frac{\left[(\bar{P}'_{n,t} - 1) k_{ir} + 2 k_{ic} \right]^{1/2}}{2 k_{td} + k_{tc}}$$

El número promedio de longitud de cadena cinética $\bar{\epsilon}$ en cualquier momento está dado por:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\text{velocidad de depropagación}}{\text{todas las velocidades de terminación}}$$

NOMENCLATURA PARA EL CAPITULO I

- $\bar{P}'_{n,t}$ Longitud de cadena número promedio, no incluyendo fragmentos volátiles del polímetro residual en el tiempo (t).
- P Grado de polimerización de las cadenas.
- $[n_p]$ Concentración en moles por unidad de volumen de grado de polimerización P.
- P_0 Longitud de cadena inicial.
- L Longitud de las cadenas volátiles más largas.
- V_m Volumen molar aparente para la unidad monomérica en el polímetro de bulto.
- V_t Volumen aparente de bulto al tiempo (t).
- \bar{P}'_w Peso promedio de longitud de cadena.
- $\bar{P}'_{w,t}$ Peso promedio de longitud de cadena al tiempo (t), excluyendo volátiles.

$\bar{P}'_{v,t}$	Viscosidad promedio de cadena sin volátiles al tiempo (t).
a	Exponente de la ecuación de Mark-Houwink.
$\left[m_p \right]$	Número de moles de la unidad monomérica contenida en η_p .
s	Número promedio de escisiones que han sufrido las cadenas de polímero principal.
$\bar{P}'_{n,t}$	Longitud de cadena número promedio (incluyendo volátiles) al tiempo (t).
U	Heterogeneidad (polidispersión) de la muestra del polímero.
σ	Desviación media cuadrática para el número de distribuciones.
P_p	Longitud de cadena de polímero.
R_p	Longitud de cadena de radical.
m	Longitud de cadena de monómero.
$P_i, P_j, \text{ etc.}$	Moléculas de polímero de longitud de cadena i, j, etc.
$R_i, R_j, \text{ etc.}$	Radicales de longitud de cadena i, j, etc.
k_{ir}	Constante de velocidad de iniciación al azar.
k_{ic}	Constante de velocidad de iniciación terminal.
k_d	Constante de velocidad de depropagación
k_{tr}	Constante de velocidad de transferencia.
k_e	Constante de velocidad de escisión.
k_{t1}	Constante de velocidad de terminación. (1° o 2° orden)
k_{tc}	Constante de velocidad de terminación por combinación.
k_{td}	Constante de velocidad de terminación por desproporción.
m_o	Número de cadenas de longitud P_o .

α	Grado de polimerización
w_K	Probabilidad de que el K-ésimo enlace sea roto
\overline{w}_K	Probabilidad de que el k-ésimo enlace permanezca intacto.
α^2	Probabilidad de romper dos enlaces
ψ_P	Fracción monomérica de unidades que contienen cadenas de largo P, en la muestra del polímero completo.
w_P	Probabilidad de formación de una cadena de longitud P.
w'_P	Probabilidad de formación de cadenas P, si no hay enlaces rotos en un extremo de la cadena.
ψ'_P	Fracción monomérica de unidades entre las cadenas de largo P.
w_{P_0}	Probabilidad de que la cadena original permanezca intacta.
ψ_{P_0}	Fracción monomérica contenida en las cadenas remanentes.
$\frac{+ dn_P}{V_t dt}$	Velocidad de formación de cadenas de longitud P
$-\frac{dn_{P_0}}{V_t dt}$	Velocidad de desaparición de las cadenas iniciales de longitud P_0 .
$\frac{d \sum_{P=1}^L m_P}{dt}$	Velocidad de formación de moles volátiles unidad monomérica -- hasta incluir cadenas de longitud L, para cada volumen unitario de monómero.
$\frac{dm_1}{dt}$	Moles de monómero producido para cada volumen unitario de polímero.
$\frac{dw_t}{w_0 dt}$	Velocidad de cambio de la pérdida de peso fraccional de polímero o velocidad de conversión fraccional.
w_t	Pérdida de peso durante el tiempo de reacción (t).

m'_0 Número total de moles unidad monomérica de polímero a $t = 0$

W_0 Peso inicial de la muestra de polímero.

$\frac{dR_p}{V_t dt}$ Ecuación de velocidad para las concentraciones de radicales.
excepto para (R_1) .

$\bar{\epsilon}$ Número promedio de longitud de cadena cinética en cualquier momento.

Tabla 1 Energía que es necesario adicionar para que se formen radicales libres

Ruptura	Kcal/mol
$\text{H}_3\text{C} - \text{H}$	101
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{H}$	98
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	89
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	85
$\text{O} - \text{CH}_2 - \text{H}$	78
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_2 = \text{CH} \end{array}$	40 - 50
$\text{R} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	79
$\text{R} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{R}'$	75
$\begin{array}{c} \text{R} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{R}' \\ \\ \text{R}'' \end{array}$	74

Tabla II Energía que es necesario adicionar para formar los iones carbonio

Grupo	H _f (Kcal/mol)
CH_3^+	262
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2^+$	224
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2^+$	216



C A P I T U L O I I

OBJETIVOS, MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

II.1 OBJETIVOS

Por medio de la Degradación Térmica se busca beneficiar los desperdicios de los materiales termoplásticos, dando algunas posibles aplicaciones a los subproductos que se obtienen (ya que no es recomendable procesarlos nuevamente porque su 'memoria' altera sus propiedades físicas, mecánicas, químicas y eléctricas.

Así como el planteamiento del diseño de un equipo rudimentario de planta piloto para ver si es costeable industrializar el proyecto.

II.2 MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

El trabajo hecho en el laboratorio fué realizado con un equipo -- Quick-fit de vidrio pyrex con juntas esmeriladas, el calentamiento se realizó con un mechero Bunsen a través de una tela de alambre en un soporte - o con un baño de arena cuando las condiciones de calentamiento no eran adecuadas.

Se hicieron experiencias con los termoplásticos siguientes: Polipropileno, Nylon, Acetato de Celulosa, Acrilán, Elvax, Makrolón, Dacrón, PVC, PVA y Poliuretano.

Los gases y vapores que se desprendían en la pirólisis de los termoplásticos se trató de condensarlos con los siguientes arreglos:

1º Destilación Simple

2º Destilación con condensador de aire y agua

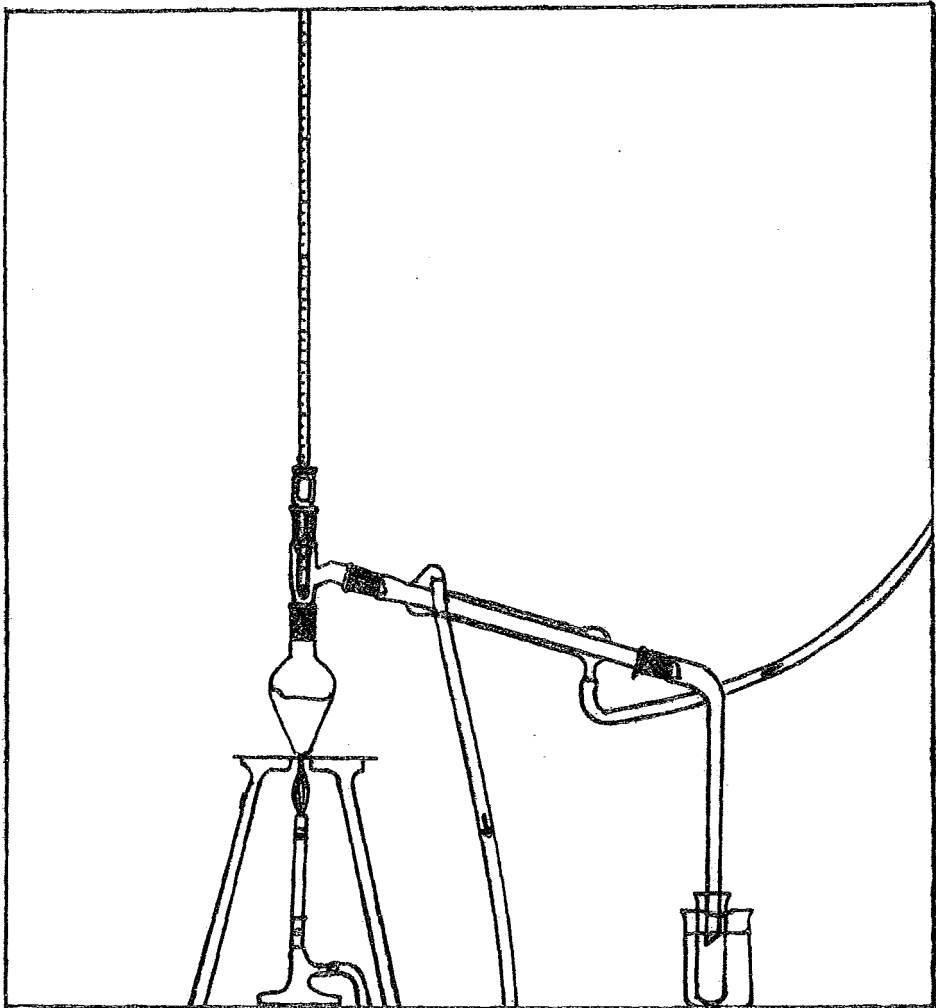
3º Destilación Fraccionada

Como se muestran en las figuras 1, 2, 3.

El primer arreglo de equipo es una destilación simple de recuperación, consta de una pera de una boca soportada por unas pinzas en un soporte y calentada por un mechero Bunsen; a la salida de la boca y conectado a una "T", se coloca un termómetro Taylor de (-10 a 400 °C) para registrar las temperaturas del destilado que por efecto del calor se obtienen, en la otra rama de la "T" se coloca en posición horizontal a 45° hacia abajo un refrigerante de agua, para condensar los vapores del destilado recoigiéndose finalmente en un recipiente enfriado en un baño de hielo.

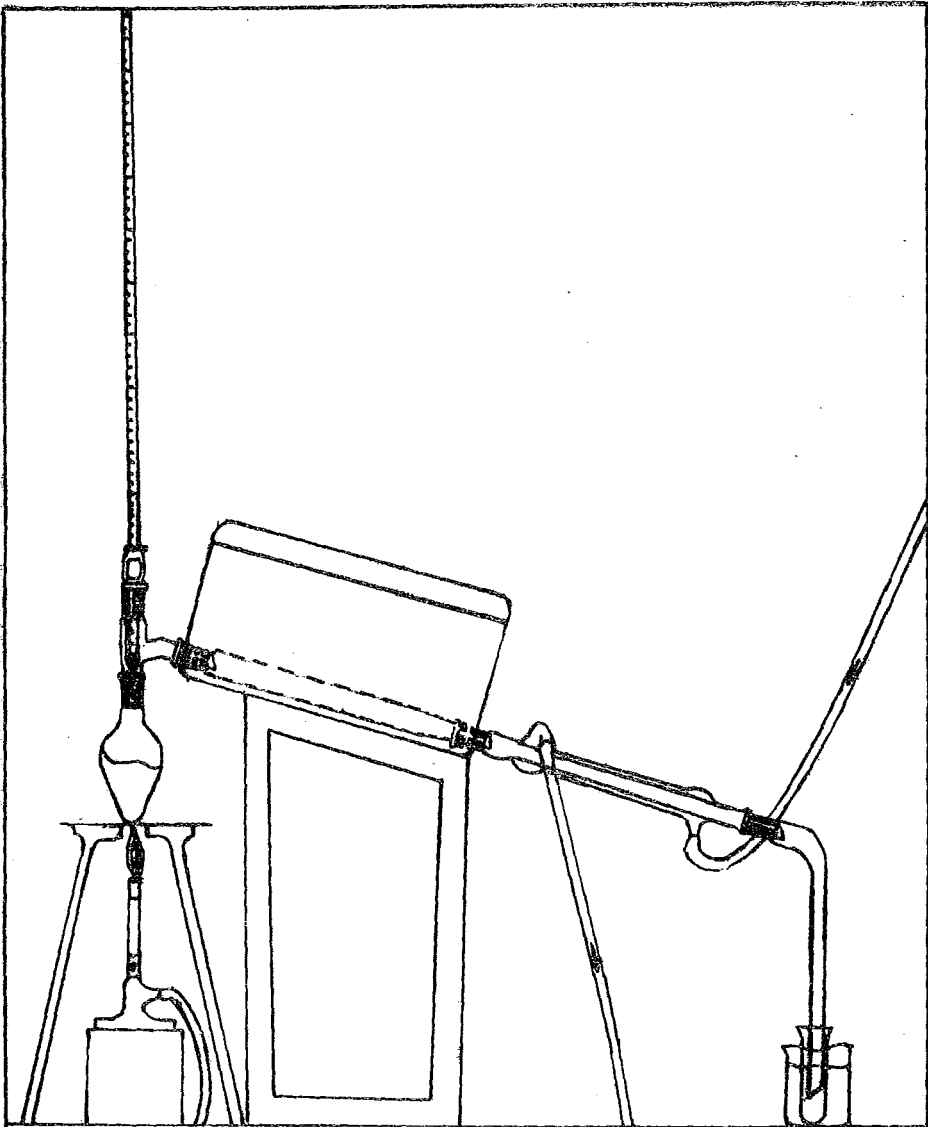
El segundo arreglo de destilación es una modificación del primero la cual consiste en anteponer al refrigerante de agua un refrigerante de aire enfriado con un baño de hielo, hielo seco, etc., el recipiente refrigerante es una caja de poliestireno expandido horadada en dos de sus lados para colocar el refrigerante de aire y mantener el hielo en contacto directo y permanente.

FIG. 1



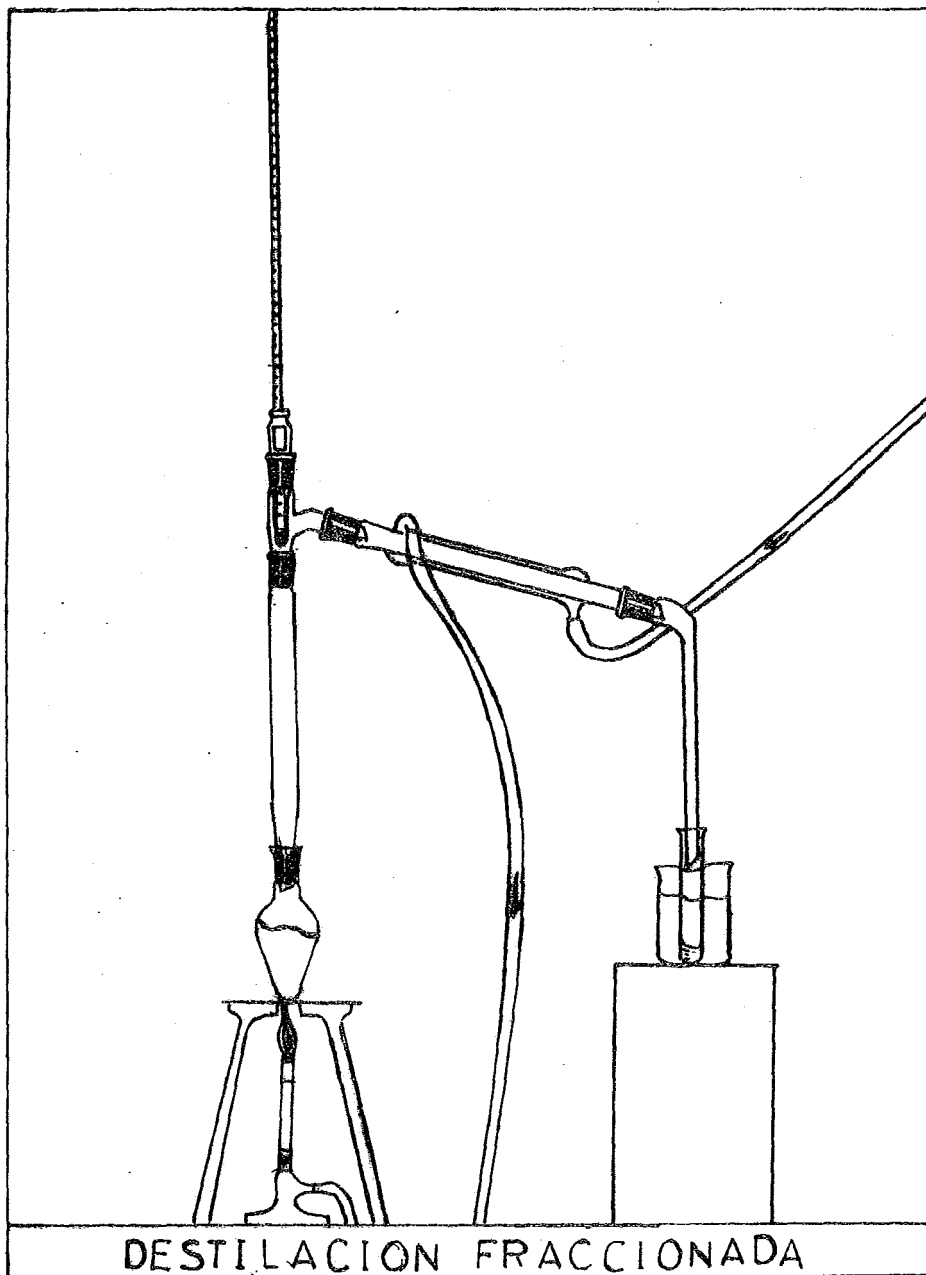
DESTILACION SIMPLE

FIG. 2



DESTILACION CON REFRIGERAN-
-TES DE HIELO Y AGUA

FIG. 3



El tercer arreglo es una destilación fraccionada; a la pera de una boca se le coloca en posición vertical el refrigerante de aire y conectado este a la "T", para medir la temperatura y para unirse a un refrigerante de agua en posición a 45° hacia abajo, recogién_ose el destilado igual que en los arreglos anteriores.

Los métodos de trabajo y resultados de cada uno de los termoplásticos fueron:

11.2.1. POLIPROPILENO

En la pera del Quick-fit se colocó el polipropileno triturado producto de desperdicio de las máquinas de extrusión (A) en el proceso de moldeo. El calentamiento fue con un mechero Bunsen con flama corta en el primer arreglo (destilación simple); fundiéndose el plástico al principio y desprendiéndose gran cantidad de vapores a unos (55 - 60°C) que después se reducen notablemente pero la destilación no cesa. Después de fundido, en los primeros momentos siguientes se desprenden gran cantidad de vapores densos y blanquecinos de olor desagradable que se puede presuponer que son compuestos de cadenas cortas. Ya que no condensaban con este arreglo se procedió a usar el dispositivo de la fig. 2. Primero se usó una mezcla frigorífica hielo-sal en la adaptación del refrigerante de aire, sin embargo aún así se escaparon, pero en menor cantidad gases no condensables, los cuales se recogieron en un matraz por desplazamiento de agua y que por su inflamabilidad y su olor se supone son compuestos de peso molecular bajo o posiblemente el monómero.

Deseando condensar totalmente los gases de la pirólisis se cambió el refrigerante de hielo-sal a dióxido de carbono sólido (hielo seco) obte

niéndose una cantidad apreciable de condensado, quedando una parte que ya no fué posible recuperar.

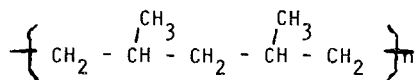
Siguiendo el calentamiento la primera gota de destilado se obtiene a unos 70°C, es un líquido amarillo claro de olor parecido a la bencina al parecer muy poco denso, volátil e inflamable; sigue destilando de manera continua y elevándose la temperatura hasta (280 - 300°C), con un rendimiento de 90 - 95%. El residuo de este proceso se carboniza y se desprende de las paredes del recipiente con facilidad.

Conforme iba aumentando el destilado se observó cualitativamente un cambio notable en las propiedades del líquido ya que el color se intensificaba hasta un amarillo canario, su volatilidad disminuía y la última porción no es completamente inflamable.

Variando las condiciones de destilación (arreglo 1^a), con una flama fuerte desde el principio se obtiene casi inmediatamente un líquido amarillo que solidifica a la temperatura de refrigeración y que se conserva sólido a la temperatura ambiente; de un olor similar a la bencina y consistencia parecida al hidralto.

Deseando separar las sustancias que componen la mezcla líquida se procedió a efectuar una destilación fraccionada (arreglo 3^a), sin embargo no se logró porque la temperatura no se estabilizó.

De acuerdo a la composición y estructura del plímero:



constituído solamente de Carbón e Hidrógeno, los productos de la pirólisis se puede pensar que sean similares a algunos de los hidrocarburos que componen el petróleo. Basándonos en esto se separaron fracciones como si se tratara de un petróleo (ver tabla III).

Tabla III Fracciones Típicas del Petróleo

Nombre	Composición	Rango de punto de ebullición.
Hidrocarburos gaseosos.....	C ₁ - C ₄	- 162 - 0
Eter de petróleo	C ₅ - C ₆	20 - 60
Lignoina.....	C ₆ - C ₇	60 - 100
Gasolina.....	C ₇ - C ₁₂	70 - 200
Keroseno.....	C ₁₂ - C ₁₅	200 - 275
Gas Oil (combustible diesel)	C ₁₅ - C ₁₈	Arriba de 275
Aceites lubricantes y Ceras.	C ₁₆ - C ₂₄	No destila
Coke o Asfaltos.....		Residuo.

Se separaron cinco fracciones líquidas y una sólida y se intentó un análisis de infrarrojo para ver si era posible reconocer los grupos funcionales presentes (ver resultados).

Otro intento fué hacer una destilación fraccionada al vacío, de la cual se obtuvieron siete fracciones:

1a. Fracción líquida de gran inflamabilidad, incolora, muy volátil y destilo a 16 mm de Hg y 38°C.

2a. Fracción líquida de 46,9 y 1.5 mm de Hg, incolora, volátil e inflamable.

3a. Fracción líquida de 49.9-51°C y 0.9-1.2 mm de Hg, color amarillo pálido, inflamable y volátil.

4a. Fracción líquida de 57-70°C y 1.1.-1.2 mm de Hg, color amarillo pálido, inflamable y volátil.

5a. Fracción líquida de 74-76°C y 1.1-0.86 mm de Hg. color amarillo, inflamable y volátil.

6a. Fracción líquida de 74-75°C y 0.88-0.80 mm de Hg, amarillo canario, inflamable y volátil.

7a. Fracción residuo sólido de color amarillo verdoso muy poco inflamable.

Analizando los datos anteriores salta a la vista que se necesita una mayor energía para obtener las últimas fracciones por lo que se concluye que la longitud de las cadenas se va incrementando.

11.2.2 POLIETILENO

Usando el primer arreglo (destilación simple), se colocó en la perapolielileno de desperdicio de las máquinas de extrusión (A) con lo que se procedió a calentar con flama corta, fundiendo fácilmente y dando lugar a un desprendimiento de vapores densos y blanquísimos durante los primeros instantes y en poca cantidad a la temperatura de 90-100°C que condensaron parcialmente con un olor desagradable parecido a la bencina, color amarillo claro, muy volátil y combustible. Si se continúa el calentamiento, la producción de vapores blancos desaparece. A 136°C cae la primera gota de condensado, pero si se sigue elevando la temperatura hasta 240-250°C, don

Recubrimiento de algunos alimentos con ceras
plasticas de polipropileno y polipropileno -
clorado emulsionadas con $\text{NH}_4\text{-OH}$.

PLATANO

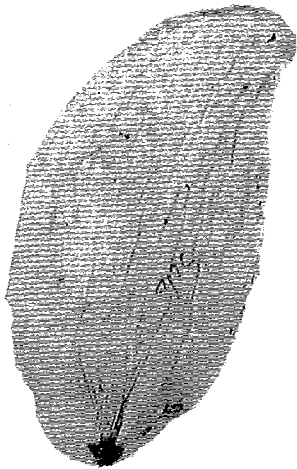


Solo

$\text{Pp}(\text{NH}_3)$

$\text{Pp}(\text{Cl}_2)$

MANGO

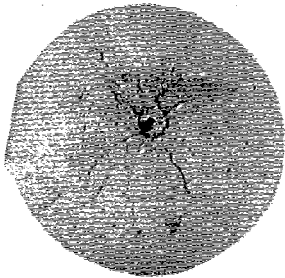
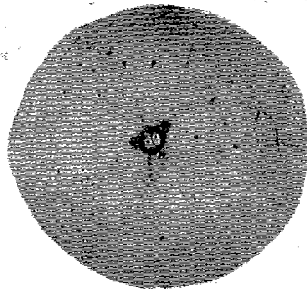


Solo



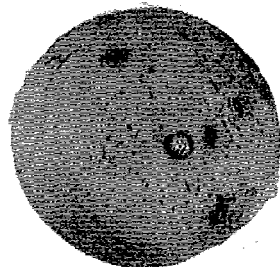
Pp(NH₃)
NARANJA

Pp(Cl₂)



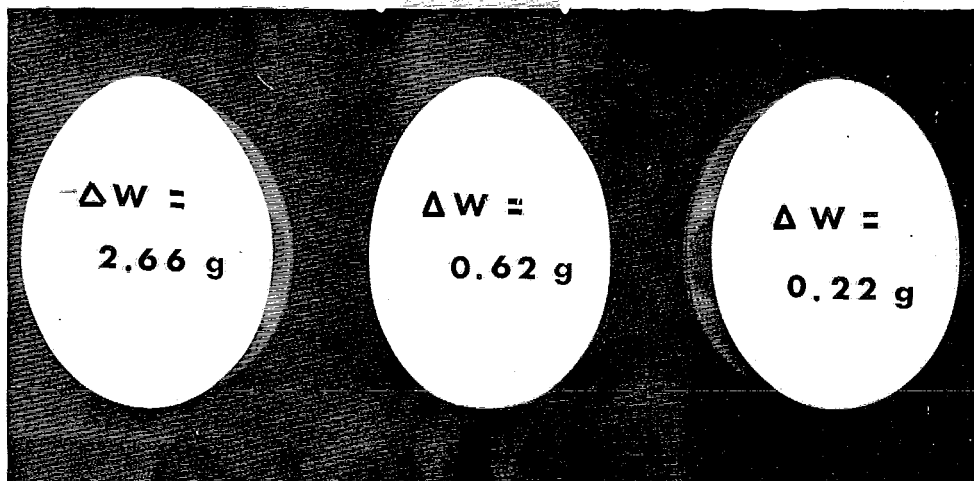
Sola

Pp NH₃



Pp Cl₂

HUEVO

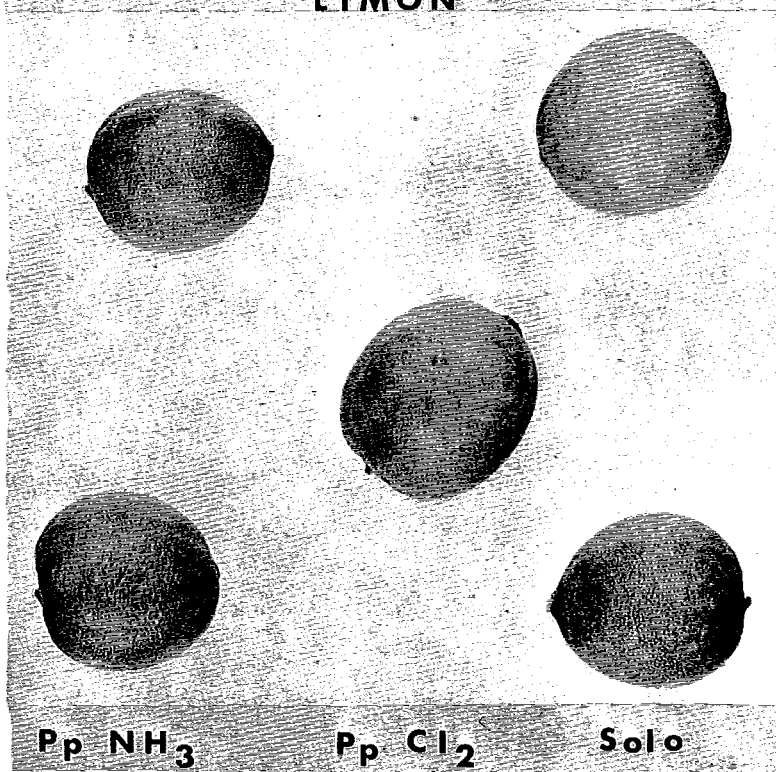


Solo

Pp NH_3

Pp Cl_2

LIMON



Pp NH_3

Pp Cl_2

Solo

de aumenta la cantidad de vapores notablemente condensando en el refrigerante de agua casi todo el polímero degradado, con un rendimiento de - - - aproximadamente 90-95%; si la pirólisis se lleva a cabo hasta el final, -- quedará un residuo formado por una masa carbonizada y seca, que es fácil - de desprenderse de la pera.

Como en el caso anterior (destilación simple) pero usando una flama-- más fuerte se obtuvo un sólido de consistencia cerosa de olor parecido a la bencina, de color amarillo, no volátil y combustible.

De la estructura del polietileno $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n$, se intuye que - los productos de la degradación líquida contienen un mayor número de do - bles ligaduras que el sólido, como se demuestra con su espectro de infrarrojo (ver resultados).

La cera polietilénica y polipropilénica puede ser aplicada para recu-- brimiento preservante de alimentos. Se fundió y se le adiciona poco a poco hidróxido de amonio, con agitación vigorosa para formar una emulsión de color blanquecino que enmascara el olor característico de la cera.

En una columna de vidrio rellena de anillos rashing se colocan las - ceras de polietileno o polipropileno fundidas pasandoles una corriente de cloro gaseoso habiendo una reacción química exotérmica, obteniéndose un - producto que es de color amarillento y de olor a insecticida clorado, el - cual al enfriarse solidifica.

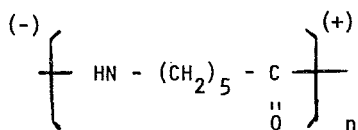
11.2.3. NYLON - 6

Es otro de los termoplásticos de desperdicio común y para degradarlo

térmicamente se empleó el primer arreglo. Se hicieron pruebas calentando con flama corta y fuerte (baño de nujol), obteniéndose en ambos casos productos muy similares que son líquidos muy viscosos, textura aceitosa, olor repugnante, penetrante y persistente parecido a la grasa del chivo, con un color café ocre oscuro y no combustible.

Los primeros vapores condensan fácilmente desde la temperatura de 80°C y no se interrumpe la destilación hasta 290-300°C quedando un residuo carbonizado fácil de limpiar si la pirólisis es total. Los vapores y el líquido condensado tienen reacción ácida.

De la estructura de la ε-caprolactama (nylon - 6)



Se puede esperar que las fracciones, sean caprolactamas, olefinas y amidas.

El producto destilado de nylon por su persistente mal olor es un buen agente quelante o sea un fijador de escencias de perfumes, por ejemplo, en colonias.

Un agua de colonia se puede obtener colocando en un matrás 250 ml. de alcohol absoluto con carbón activado y poniendose a reflujo aproximadamente durante dos horas hasta eliminarle las cabezas y colas de aldehidos y cetonas o sea destufarlo para obtener alcohol desnaturalizado. En 10 cm³ de alcohol desnaturalizado se adiciona $\frac{1}{2}$ ml de escencia de lavanda y una o dos gotas del destilado de nylon (fijador), se afora a 50 ml de alcohol-

y posteriormente hasta 500 ml con agua destilada.

11.2.4. CLORURO DE POLIVINILO (PVC)

La despolimerización de este termoplástico se hizo con el tercer arreglo (destilación fraccionada) probándose con muestras de gránulo sin moldear (con poco plastificante). Al principio del calentamiento con flama baja se forma en el fondo de la pera una costra carbonizada de color pardo oscuro, aunque no funde, entre 34-36°C se desprenden vapores blancos de olor muy irritante y reacción ácida (cloruro de hidrógeno) que se recogen burbujeándolos en un matrás con agua para formar ácido clorhídrico. Aunque se aumente la intensidad del calentamiento con dos mecheros, el plástico no funde pero continúan saliendo los vapores de cloruro de hidrógeno hasta que llega a una temperatura de 65°C en que carboniza completamente el residuo sin que condense nada en el refrigerante de agua.

Probando con un baño de nujol para hacer más uniforme la temperatura pero con productos manufacturados como zapatos, cables, botellas de desperdicio (que contienen una cantidad mucho mayor de plastificante de 50-70%), se procedió a calentar con flama baja, formándose una pasta muy viscosa y negrusca con desprendimiento de cloruro de hidrógeno que se identifica por su olor irritante característico y por el vire de un papel tornaso. A unos 60°C empezó a destilar un líquido oscuro de olor irritante de consistencia aceitosa y un poco combustible, la temperatura siguió elevándose hasta 200°C, entonces disminuye paulatinamente la cantidad de destilado y temperatura (100°C) y carboniza completamente todo el residuo. La eficiencia de la pirólisis es variable (40-80%). De los datos anteriores concluimos que es muy posible que en el segundo caso lo que halla destilado fué sólo el plastificante que en artículos moldeados se halla en una proporción

apreciable.

De la estructura del PVC, $\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right\}_n$ se puede esperar

que de la degradación térmica se obtenga, cloruro de hidrógeno y carbón, además de los derivados orgánicos del plastificante, como olefinas, parafinas y parafinas cloradas.

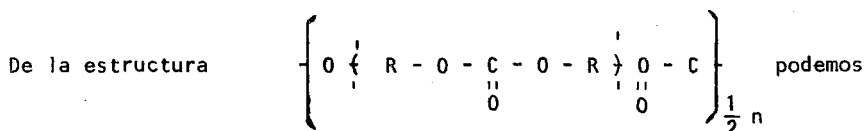
11.2.5. ELVAX

Este es un copolímero de acetato de vinilo y etileno que se descompuso con el tercer arreglo (destilación fraccionada). Para mantener más uniforme la temperatura se calentó en un baño de nujol la pera. La flama al principio baja, se fue incrementando; a los 74°C se empezaron a desprender unos vapores blancos que no condensaron en el refrigerante de agua y son de un olor picante a vinagre, con un ligero aroma de parafina quemada y dan reacción ácida con el papel tornasol. La condensación de los vapores se lleva a cabo desde los 150°C hasta 310°C, formándose un aceite con dos capas, una amarilla casi incolora más densa y otra amarilla ámbar en mayor proporción (casi 20 veces) con una interfase de color blanquecino entre las dos. El líquido condensado tiene un olor picante a vinagre con parafina, es de textura grasosa, inflamable y volátil, se obtiene un rendimiento aproximado de 95% y un residuo carbonizado.

De acuerdo a su estructura, es posible que se obtengan productos degradados: ácido acético, etileno, olefinas, parafinas, CO₂, etc.

11.2.6. MAKROLON

Los policarbonatos orgánicos tienen por nombre común el de makrolón y son muy usados en la manufactura de las botellas para biberones, vasos, juguetes, etc., porque además de ser transparentes son inastillables. Este plástico se degradó térmicamente con el primer arreglo, debe entonces hacerse con flama baja porque carboniza sin fundir, aproximadamente a 66°C empieza a sacar vapores blancos y a los 69°C cae la primera gota, pero no es hasta los 90-100°C cuando completamente ha condensado un líquido no muy denso de color amarillento y de olor ligeramente aromático no muy característico, combustible ligeramente y pegajoso. Se obtiene un rendimiento aproximado de 90%, quedando el residuo carbonizado en el fondo de la pera.



suponer que se desprende: CO₂ además de algunas olefinas y parafinas oxigenadas.

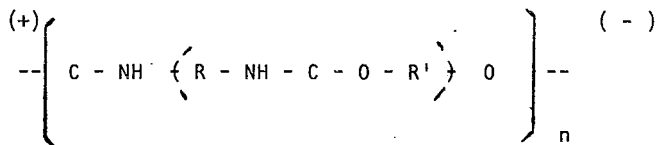
11.2.7. POLIURETANO

Las espumas de poliuretano tienen muy variadas aplicaciones ya que se usan en muebles, para revestimientos de paredes, acolchonamiento de prendas de vestir, etc., por lo que se produce una cantidad apreciable de desperdicios. Fueron destilados con el primer arreglo; para fundirlas se usó un baño de nujol para uniformizar la temperatura y evitar la carbonización, pero aún así toma un color café oscuro. A una temperatura de 64°C se empiezan a formar los primeros vapores, elevándose hasta 80-100°C en la que salen vapores que condensan, se percibe un olor dulzón como de alcan-

for pero en mayor cantidad tiene un olor picante con reacción alcalina.

En el condensado se obtienen dos fases no miscibles; una en mayor - proporción 6-7 veces aproximadamente de un color miel y la otra café obs- curo, es un líquido no inflamable, obteniéndose un rendimiento de 90% y un residuo carbonizado.

De la estructura del poliuretano:



se puede esperar que los productos degradados posiblemente sean: aminas, - amidas, olefinas y parafinas con oxígeno y algo de CO₂.

11.2.8 ACETATO DE CELULOSA

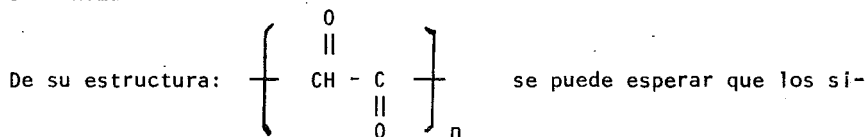
Este termoplástico tiene gran uso en la fabricación de pastas de car- petas por su transparencia. Con el primer arreglo (destilación simple) y flama baja se procedió a hacer la pirólisis en la cual se desprenden - gran cantidad de vapores blanquecinos con olor a vinagre y reacción ácida, a los 90°C los vapores condensan en el refrigerante de agua obteniéndose - un líquido color ámbar y olor a ácido acético no definido totalmente, no - combustible y poco denso. El rendimiento fué de 92%.

De su estructura los posibles productos de pirólisis pueden ser: áci- do acético, CO₂, olefinas y algunas parafinas.

11.2.9 ACETATO DE POLIVINILO (PVA)

Usando el primer arreglo se colocó en la pera de una boca PVA en un-

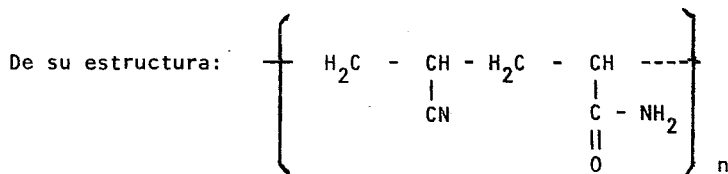
baño de nujol se calentó con flama corta. Los vapores de la degradación son humos densos y blanquecinos de olor irritante a vinagre y aumenta, se recuperan burbujeándose en un matraz erlenmeyer con agua y quedando un residuo carbonizado.



guientes compuestos se obtengan: ácido acético, aldehídos, CO_2 y algunas olefinas.

II.2.10 ACRILAN

La destilación de este termoplástico se hizo con desperdicios de fibras empleadas en la confección de telas.

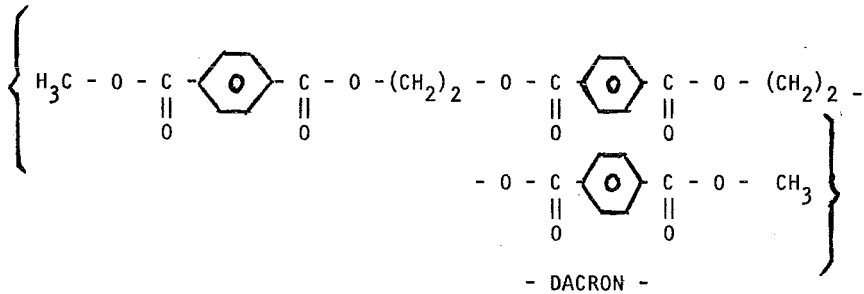


se puede esperar que un posible producto sea ácido cianhídrico, el cual es muy tóxico por lo que se empleó el segundo arreglo con hielo seco como medio de enfriamiento. Aunque se calentó con flama corta, desde el principio se desprendieron humos amarillentos que no condensaban inicialmente y con un olor a almendras amargas, después condensa un líquido con el mismo olor, color a miel de maple, volátil y de reacción ácida. Finalmente se obtienen residuos carbonizados.

Por razones de seguridad y además porque el rendimiento es bajo ya no se hicieron más experiencias.

11.2.11 DACRON

Es una fibra textil que tiene muchas aplicaciones en la actualidad, pero al hacerse la pirólisis aún tratando de controlar la temperatura carboniza, desprendiendo gran cantidad de humos que no se pudieron condensar ya que posiblemente en base a su estructura sean: CO₂, esterés y compuestos bencénicos.



Las muestras de los termoplásticos pirolizados fueron proporcionados por:

- (A) CIPSA DE MEXICO, S.A
- (B) INDUSTRIAS RESISTOL
- (C) NYLON DE MEXICO, S.A.

C A P I T U L O III

APLICACIONES Y RESULTADOS

III.1 APLICACIONES

Los diferentes desperdicios que hasta hoy no tienen amplia demanda, como los termoplásticos y que han ocasionado gran polución se han trabajado experimentalmente, para obtener diferentes productos a los que se les han buscado diversas aplicaciones; entre los resultados encontrados tenemos:

Los usos de los productos sólidos polietileno y polipropileno pueden ser:

- a) Ceras para pisos, emulsionadas con aromas y colorantes para aumentar su atractivo comercial.
- b) Ceras automotivas, para proteger superficies pintadas; con silicones para aumentar su brillantez.
- c) Como sustituto de la parafina en la elaboración de veladoras de colores adicionandoles algún colorante.
- d) Para eliminar óxido que se forma en los metales, por medio de cepillado.
- e) Para encerar papel de envoltura de herramientas y evitar su oxidación.

- f) Como abrasivo, adicionándoles polvos muy finos, para pulir plásticos.
- g) Como lubricante de maquinaria mediana y pesada.
- h) Para limpiar con estopa maquinaria mediana y pesada.
- i) Como agente desmoldante.
- j) Ceras para calzado, para proteger, limpiar y abrillantar además de repeler muy bien el agua da buenos resultados en las pieles de charol.
- k) Para encerar papel de cerillos ya que es un buen combustible.
- l) Como sustituto de sustancias a base de silicón que se usan como impermeabilizantes en materiales de manpostería.
- m) Las ceras emulsionadas con NH_4OH , dan buenos resultados en el recubrimiento de productos alimenticios tales como frutas, huevos, etc., ya que este recubrimiento impide la reproducción de hongos y bacterias que generan la descomposición, conservando a estos productos durante largo tiempo. Además en particular evita la deshidratación de los huevos.

El cambio de peso por pérdida de agua de los huevos, cubiertos con la cera emulsionada con NH_4OH y Clorada, al cabo de 10 días es:

	Peso inicial (g)	Peso final (g)	W (g)
1. Solo	57.213	54.549	2.664
2. Con P_p (NH_3)	56.745	56.634	0.621
3. Con P_p (Cl_2)	55.587	55.538	0.269

Nota: los huevos empleados, no son recién puestos sino comprados en un supermercado.

Los productos sólidos del polietileno y polipropileno clorados se usan para:

- a) Cera de pisos, emulsionada con aromas y colorante.
- b) Para recubrimiento de alimentos, para conservarlos durante más tiempo.
- c) Como sustituyente de la parafina para hacer velas y que además tienen cierto efecto insecticida.
- d) Como agente desmoldante.

Los productos líquidos obtenidos del polietileno y polipropileno se pueden aplicar:

- a) Como materia impregnante de viruta de madera para obtener combustible.
- b) Para limpiar tinta de imprenta en rodillos.
- c) Como material fumigante de hormigueros (con atomización).
- d) Como bombas incendiarias para combatir plagas.
- e) Como diluyente de pinturas al oleo.
- f) Como sustituto combustible del petróleo y sus derivados.
- g) Para limpiar, proteger y abrillantar muebles de madera barnizados o enchapopotados.
- h) Para quitar manchas de la ropa de tela y pieles de gamuza en tintorería; utilizando las primeras dos fracciones del redestilado.

Los usos del producto líquido obtenido de la destilación del elvax y el sólido de la redestilación son:

A) Líquido:

- a) Como sustancia inflamable, impregnada en desperdicios de madera.
- b) Como proyectiles incendiarios para matar plagas y quemar sembradíos de marihuana.
- c) Como diluyente de pinturas al óleo, de aceite y barnices.

d) Como agente combustible.

B) Sólido:

- a) Como combustible en lámparas de aceite.
- b) Mezclado con polvos finos para pulir artículos de plástico.
- c) Cera para pisos, con colorante y aroma de pino.
- d) Como agente desmoldante.

La sustancia líquida obtenida en la pirólisis del Nylon, puede ser usada en:

- a) Como fijador de aromas en la industria perfumera.
- b) Material mercante en motines por su pésimo olor, para la identificación de personas.

De el makrolón se obtuvo un líquido que puede ser aplicado en:

- a) Para impregnar viruta de madera en combustibles.
- b) Para limpiar tinta de imprenta en rodillos.
- c) Como diluyente de pinturas de aceite
- d) Para producir negro de humo.

De los artículos moldeados del PVC, se obtiene un líquido cuyos usos pueden ser:

- a) Como combustible impregnado en viruta y aserrín de madera.
- b) Para diluir y oscurecer tonos de las pinturas de óleo.

De los destilados de el Dacrón, PVA, Acetato de Celulosa, Acrilán y Poliuretano no se encontraron usos aceptables; lo recomendable es quemarlos completamente con poco oxígeno para obtener negro de humo.

III.2 ALGUNAS PROPIEDADES FÍSICAS DE PRODUCTOS DE PIROLISIS

Es obvio decir que las propiedades físicas dependen del nivel de degradación térmica, en los diferentes productos que sirven como materia prima.

Con las diferentes muestras obtenidas en el laboratorio se observaron las siguientes propiedades físicas:

III.2.1 POTENCIAL DE HIDROGENO pH

En un micro-pHmetro (Beckman) se determinó el grado de acidez o basicidad en los diferentes líquidos y con un papel indicador universal se obtuvo para los sólidos.

LIQUIDOS		SOLIDOS	
Substancia degradada	pH	Substancia degradada	pH
1. Polietileno	-	1. Polietileno	-
2. PVC	1.0	2. Polipropileno	-
3. Polipropileno	-	3. Elvax	
4. Poliuretano	6.8	4. Polietileno clorado	
5. Makrolón		5. Polipropileno clorado	
6. Acetato de Celulosa	3.5	6. Polietileno emulsionado con NH_4OH	
7. Elvax	4.5	7. Polipropileno emulsionado con NH_4OH	
8. Nylon	7.5		

III.2.2 DENSIDAD

Con una balanza analítica y un picnómetro se obtuvieron las densidades de los líquidos y sólidos, a una temperatura de 22°C

LIQUIDOS		SOLIDOS	
Substancia	Densidad (g/ml)	Substancia	Densidad (g/ml)
1. Polietileno	0.7590	1. Polipropileno	0.8145
2. Elvax	0.8205	2. Polietileno	0.8102
3. Polipropileno	0.7645	3. Elvax	0.954
4. Pvc	0.913		
5. Nylon	1.007		
6. Poliuretano	0.903		
7. Makrolón	1.004		
8. Acetato de Celulosa	0.987		

III.2.3 VISCOSIDAD

La viscosidad para los líquidos fué determinada con un viscosímetro de Ostwald, con la relación:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2}$$

donde:

η_1 = viscosidad de el líquido desconocido

η_2 = viscosidad de el líquido de referencia, que en este caso se tomó la del agua a la temperatura de operación de 22°C es de 10.08 milipoises.

d_1 = densidad del líquido, a la temperatura de referencia.

d_2 = densidad de el agua, que a 22°C es aproximadamente de 1g/ml.

t_1 = tiempo que tarda en pasar el líquido, por las marcas del viscosímetro.

t_2 = tiempo que tarda en pasar el agua, en el viscosímetro que -
en este caso fué de 1'05'':

Substancia	Viscosidad (milipoises)
1. Polietileno	25.07
2. Elvax	17.172
3. Polipropileno	17.463
4. PVC	0.592
5. Nylon	327.118
6. Poliuretano	1.028
7. Makrolón	342.64
8. Acetato de Celulosa	0.3672

III.2.4. INDICE DE REFRACCION

Con un refractrómetro se obtuvieron los siguientes resultados -
para una temperatura entre (18-20)°C.

Substancia líquida	Índice de Refracción
1. Polipropileno	1.66
2. Polietileno	1.423
3. Elvax	1.65
4. Acetato de Celulosa	1.68
5. Makrolón	1.55
6. Poliuretano	1.685
7. Nylon	1.665

Nota: Los datos no son muy de confiar ya que el aparato en que-
se hicieron las mediciones solo llega hasta un índice de-
refracción de 1.7.

III.2.5 PUNTOS DE FUSION DE LAS CERAS

Se obtuvieron con un aparato Fisher, para tomar puntos de fusión.

Substancia cerosa	P _f (°C)
1. Polietileno	58
2. Polipropileno	59
3. Elvax	37 - 40
4. Polietileno clorado	40
5. Polipropileno clorado	42

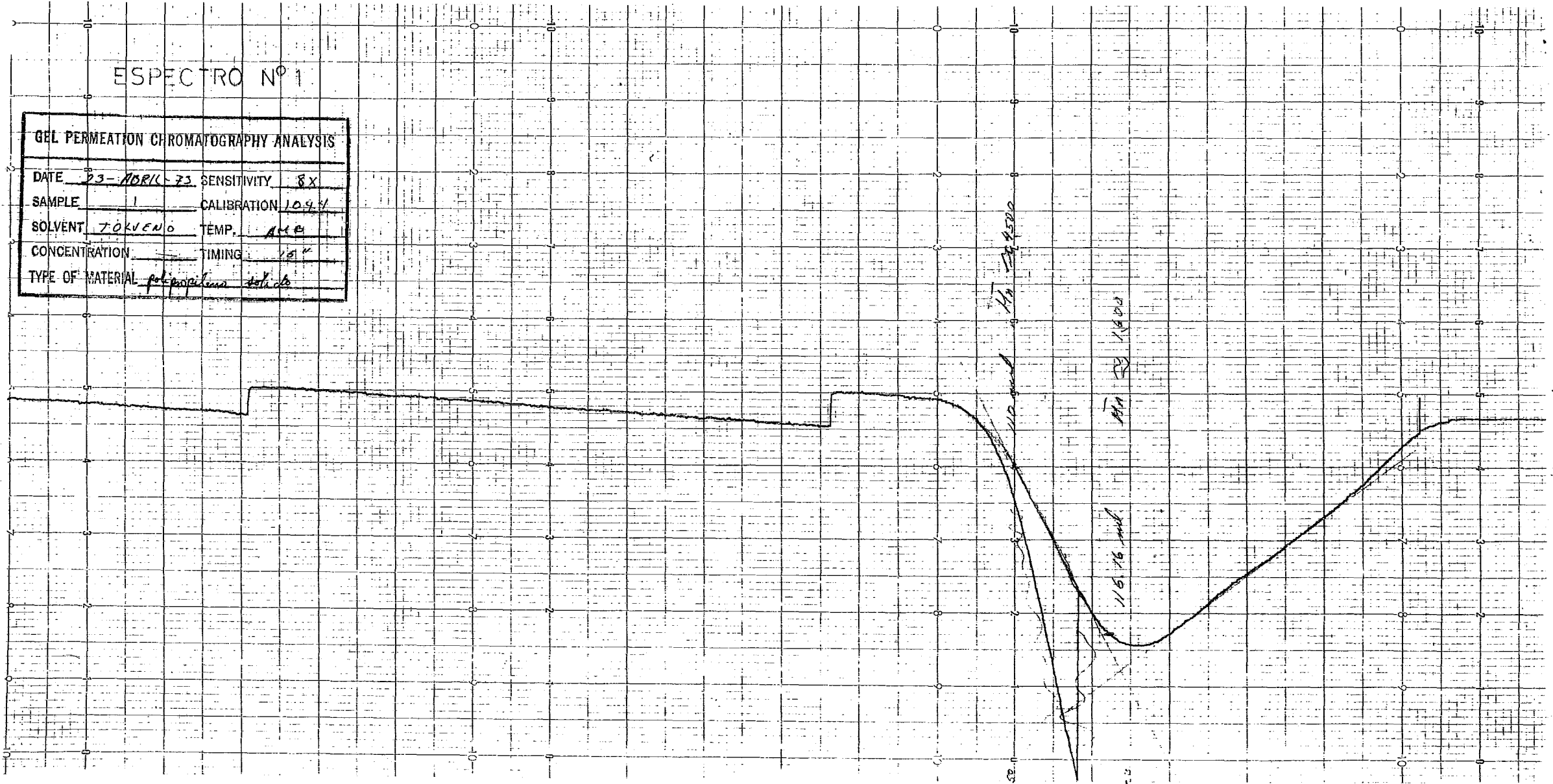
III.3 ESPECTROS DE LOS PRODUCTOS DE LA PIROLISIS.

III.3.1 CROMATOGRAMA DE PESO MOLECULAR MEDIO.

Para conocer el rango de peso molecular medio de la cera de poli propileno, se corrió un cromatograma de líquido-líquido con la cera disuelta en tolueno, a una temperatura ambiente y con una sensibilidad de 83, como se ve en el espectro (1), obteniéndose un rango de peso molecular medio de 1600 - 4500 aproximadamente.

ESPECTRO Nº 1

GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY ANALYSIS	
DATE	23-ABRIL-73
SAMPLE	1
SOLVENT	TOLUENO
CONCENTRATION	
TYPE OF MATERIAL	polipropileno sólido
SENSITIVITY	8X
CALIBRATION	10.9V
TEMP.	110°C
TIMING	10"



III.3.2 PRUEBA DE CROMATOGRAFIA DE GASES

Para ver si era posible la separación de algunas sustancias puras que se encontraran en mayor proporción en los destilados líquidos de los termoplásticos, se hizo la prueba de sacar un cromatograma de gases a la tercera fracción redestilada del polipropileno (en base a la separación hecha de acuerdo a las diferentes fracciones del petróleo).

El cromatógrafo de gases registra la existencia de diferentes -- sustancias en distintas proporciones de acuerdo a sus conductividades térmicas específicas, marcando en la gráfica una serie de picos a diferentes- tiempos de retención, a una velocidad constante de corrida.

Como se observa en el cromatograma, hay una gran cantidad de picos (49), que nos indican la existencia de igual número de sustancias puras, en diferentes proporciones según sea la altura y grueso del pico; esto da una idea de la dificultad extraordinaria y lo costoso que sería separarlas en una torre de destilación de platos.

III.3.3 PRUEBA DEL ESPECTRO DE INFRARROJO

Debido a la gran cantidad de compuestos obtenidos en el cromatógrafo de gases y la dificultad tremenda de separarlos se pensó que al menos se podrían identificar por un espectro de infrarrojo, ya que éste registra la existencia de los grupos funcionales más característicos de las diversas sustancias que se encuentran en mayor proporción.

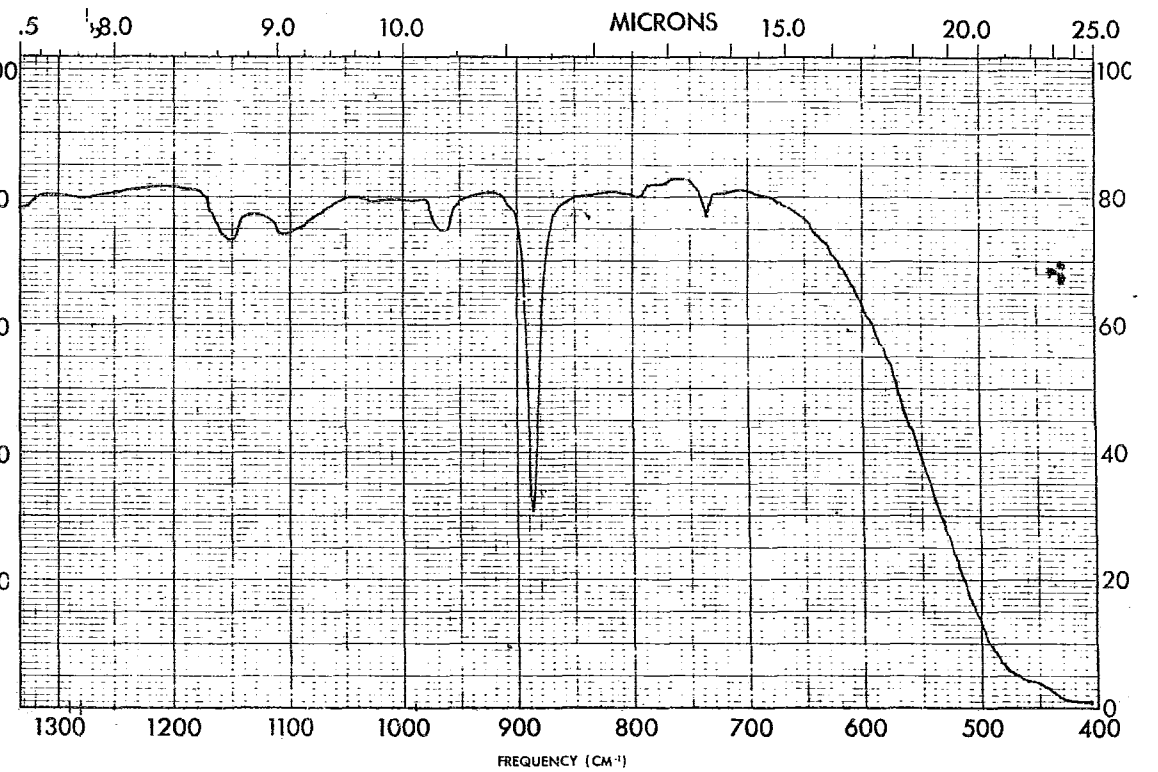
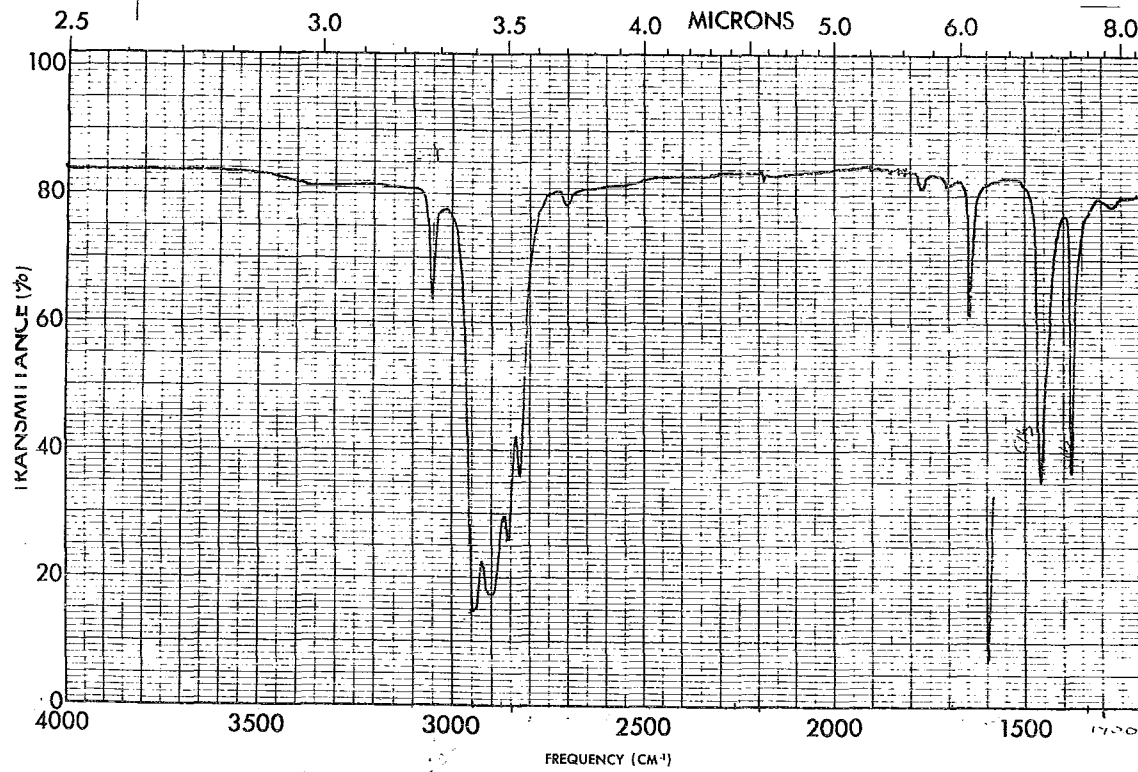
En el espectro (2), se ve que las bandas que aparecen son característicos de una parafina con la presencia de dobles ligaduras en gran proporción, mientras que en el espectro (3), se ven grupos de una parafina, pero ya sin ser tan marcado el grupo de dobles ligaduras; en el primer caso corresponde a el destilado total líquido de polipropileno y el segundo al destilado de polipropileno pero sólido. Lo que nos indica la existencia de una mayor degradación, del polímero en el primer caso.

Los siguientes cuatro espectros muestran las cuatro fracciones redestiladas del polipropileno, observándose que no cambian mucho las bandas para los líquidos.

Intensidades que aparecen en los espectros del polietileno de acuerdo a (8).

Intensidad de rango (cm^{-1})	grupo funcional
2962 - 2853	C-H (alcano, estrechamiento)
3040 - 3010	C-H (alqueno, estrechamiento)
1340	C-H (alcano, de rotación)
1485 - 1445	-CH ₂ - (alcano)
1380 - 1370	-CH ₃ - (alcano)
895 - 885	-C=C- (Alqueno disustituido)
1680 - 1620	-C=C- (alqueno no conjugado)
1653	-C=C- (alqueno disustituido).

ESPECTROS N° 2, 3



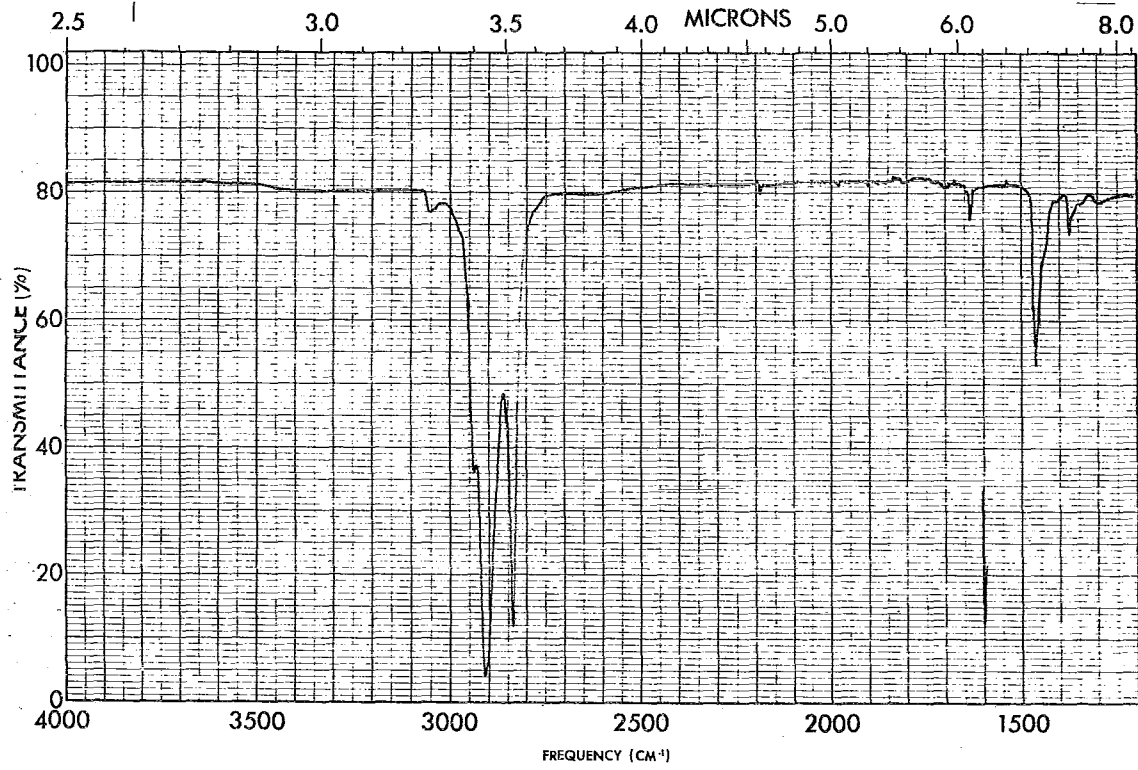
SAMPLE <i>Poli propileno liquido</i>	CURVE NO. <i>11712</i>	SCAN SPEED <i>fast</i>	OPERATOR
<i>Muestra 2 (TOTAL)</i>	CONC. <i>-</i>	SPLIT <i>12</i>	DATE <i>8-2-73</i>
ORIGIN <i>Hugo Martinez</i>	CELL PATH <i>-</i>	REMARKS	
SOLVENT	REFERENCE <i>air</i>		

SAMPLE <i>Poli propileno liquido</i>	CURVE NO. <i>11712</i>	SCAN SPEED <i>fast</i>	OPERATOR
<i>Muestra 2</i>	CONC. <i>-</i>	SPLIT <i>12</i>	DATE <i>8-2-73</i>
ORIGIN <i>Hugo Martinez</i>	CELL PATH <i>-</i>	REMARKS	
SOLVENT	REFERENCE <i>air</i>		

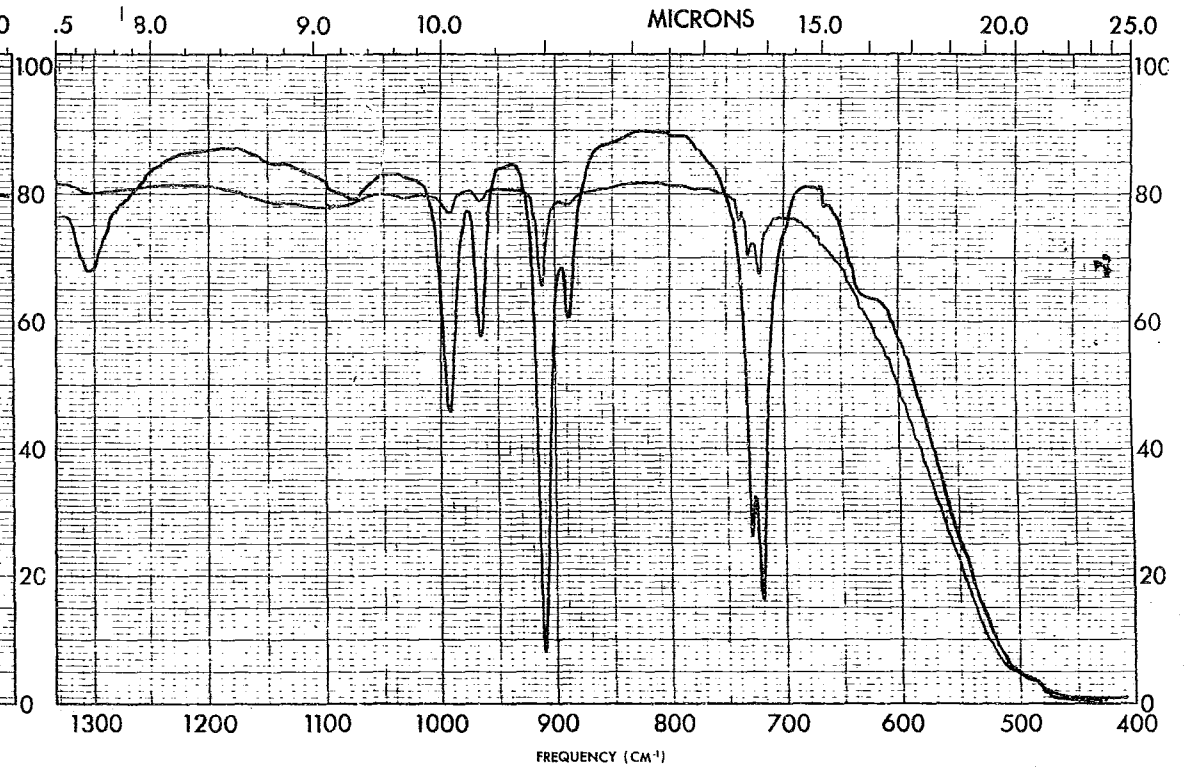
PART NO. 337-1204

PERKIN-ELMER®

ESPECTROS N° 2 y 3



SAMPLE <i>Polypropileno (Salido)</i>	CURVE NO. <i>11711</i>	SCAN SPEED <i>fast</i>	OPERATOR
<i>Muestra 1 (TOTAL)</i>	CONC. <i>-</i>	SPLIT <i>1</i>	DATE <i>8-2-73</i>
ORIGIN <i>Fluor Martens</i>	CELL PATH	REMARKS	
SOLVENT	REFERENCE <i>vacuo</i>		

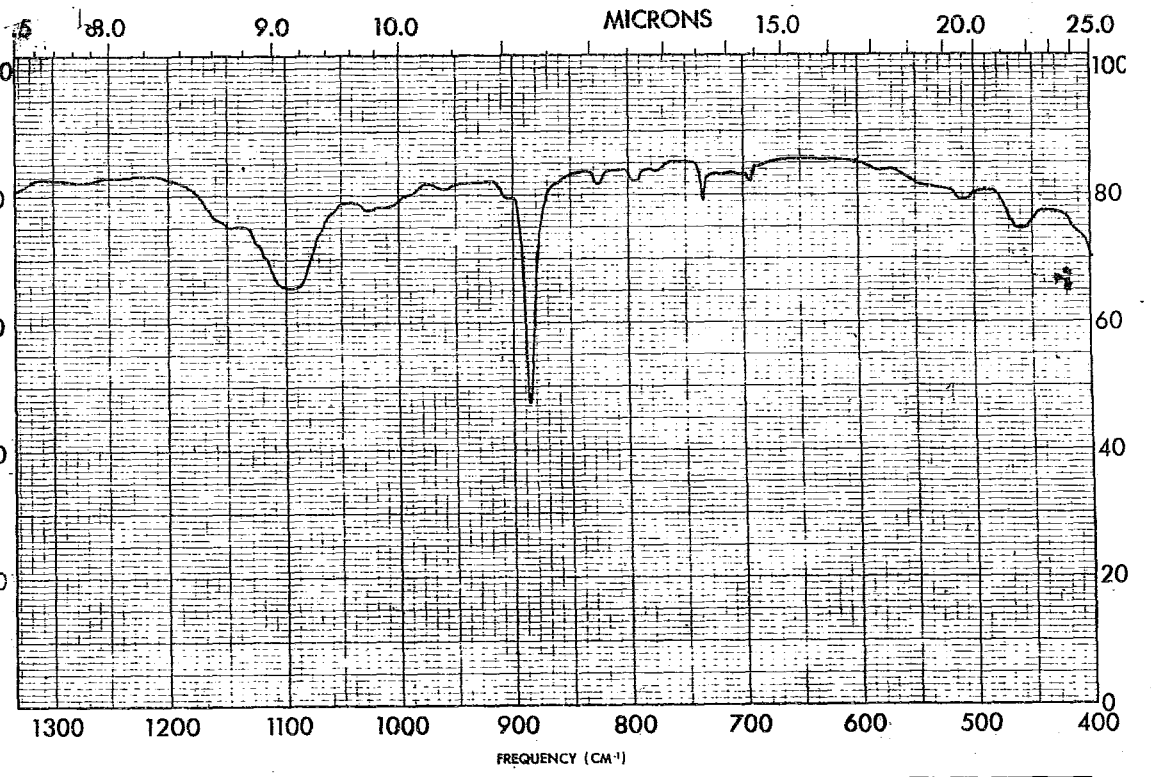
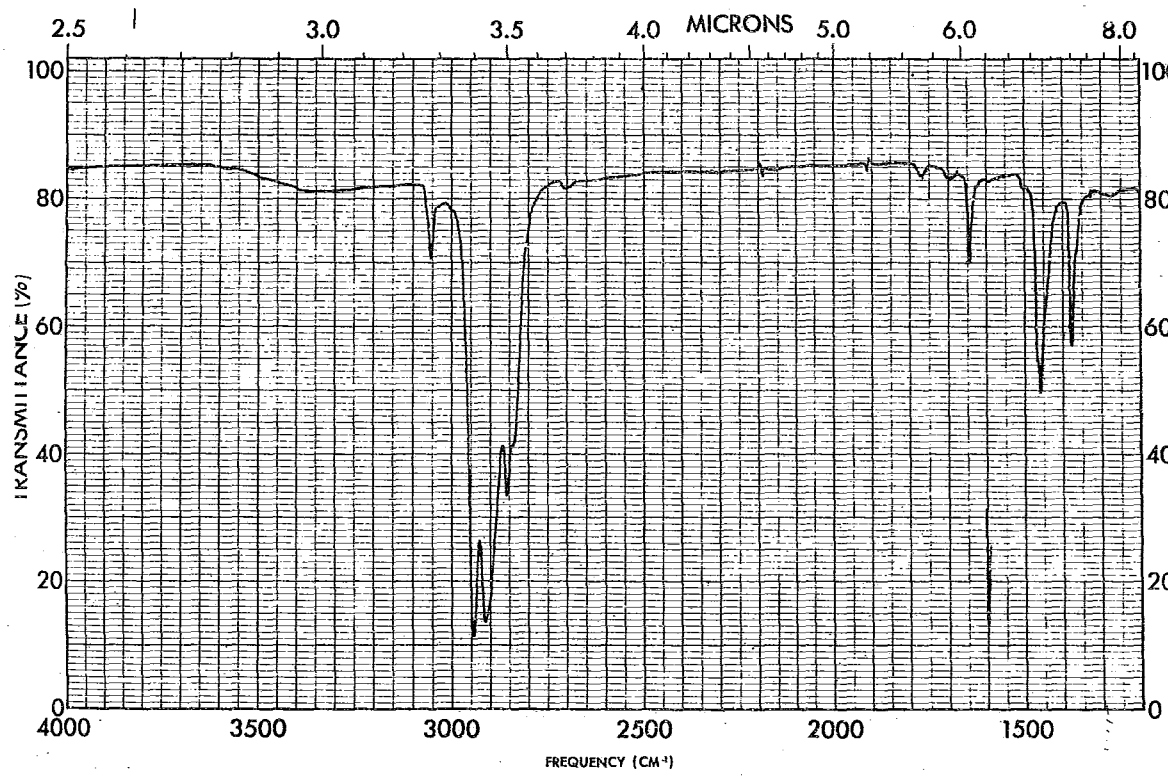


SAMPLE <i>Polypropileno Muestra 1/50 (Salido)</i>	CURVE NO. <i>11711</i>	SCAN SPEED <i>fast</i>	OPERATOR
<i>seja - mas concentrado</i>	CONC. <i>-</i>	SPLIT <i>1</i>	DATE <i>8-2-73</i>
ORIGIN <i>Fluor Martens</i>	CELL PATH	REMARKS	
SOLVENT	REFERENCE <i>vacuo</i>		

PART NO. 337-1204

PERKIN-ELMER®

ESPECTROS 4, 5, 6, 7



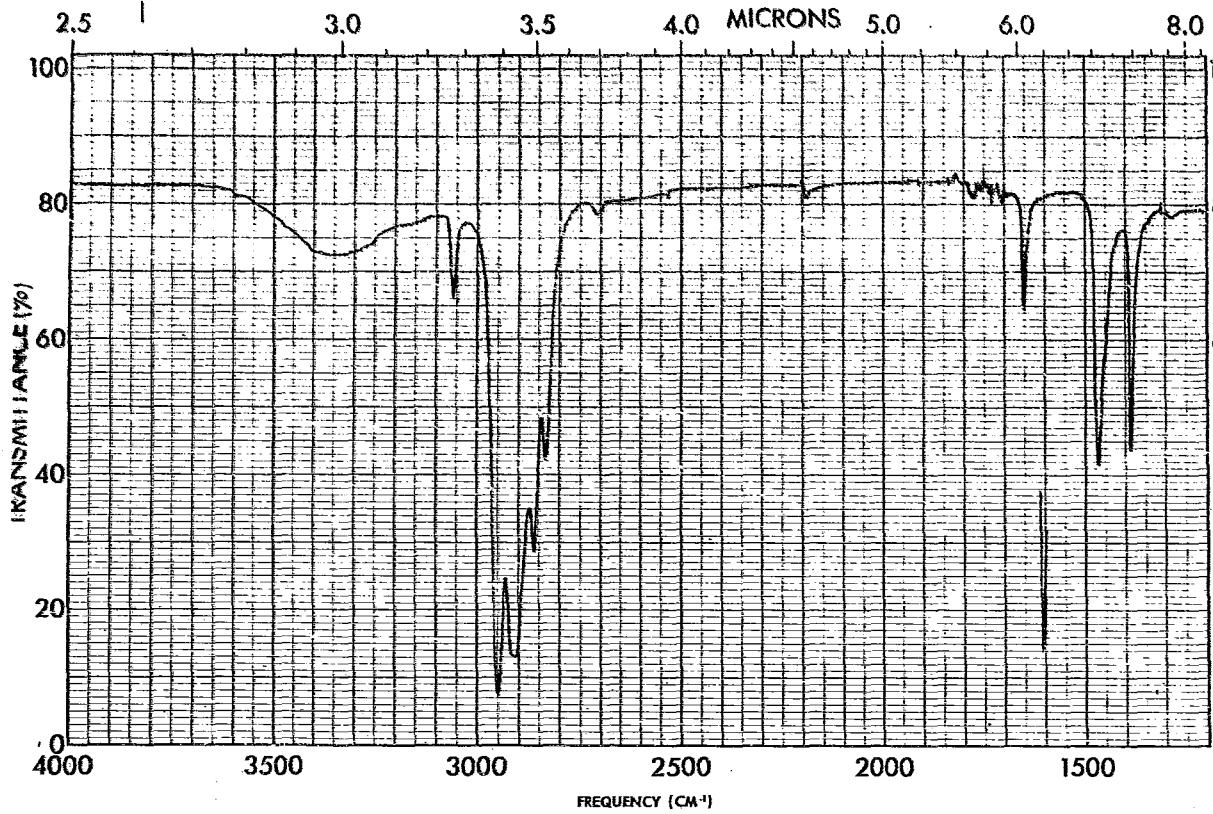
SAMPLE <i>paracetamol</i>	CURVE NO. <i>11701</i>	SCAN SPEED <i>fast</i>	OPERATOR
ORIGIN <i>Hugo Merkle</i>	CONC. <i>-</i>	SLIT <i>D</i>	DATE <i>7-2-73</i>
SOLVENT	CELL PATH	REMARKS	
	REFERENCE <i>air</i>		

SAMPLE <i>paracetamol</i>	CURVE NO. <i>11701</i>	SCAN SPEED <i>fast</i>	OPERATOR
ORIGIN <i>Hugo Merkle</i>	CONC. <i>-</i>	SLIT <i>D</i>	DATE <i>7-2-73</i>
SOLVENT	CELL PATH	REMARKS	
	REFERENCE <i>air</i>		

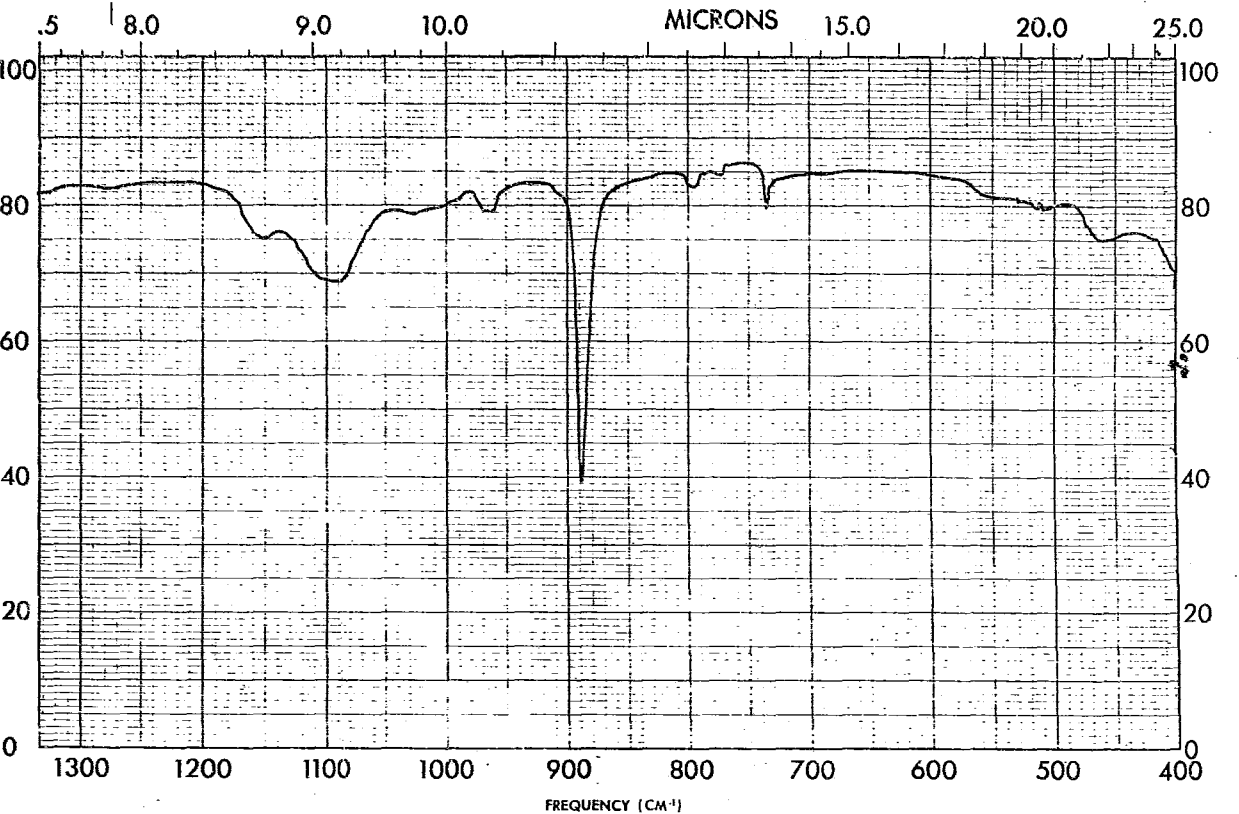
PART NO. 337-1204

PERKIN-ELMER®

ESPECTROS N° 4, 6 7

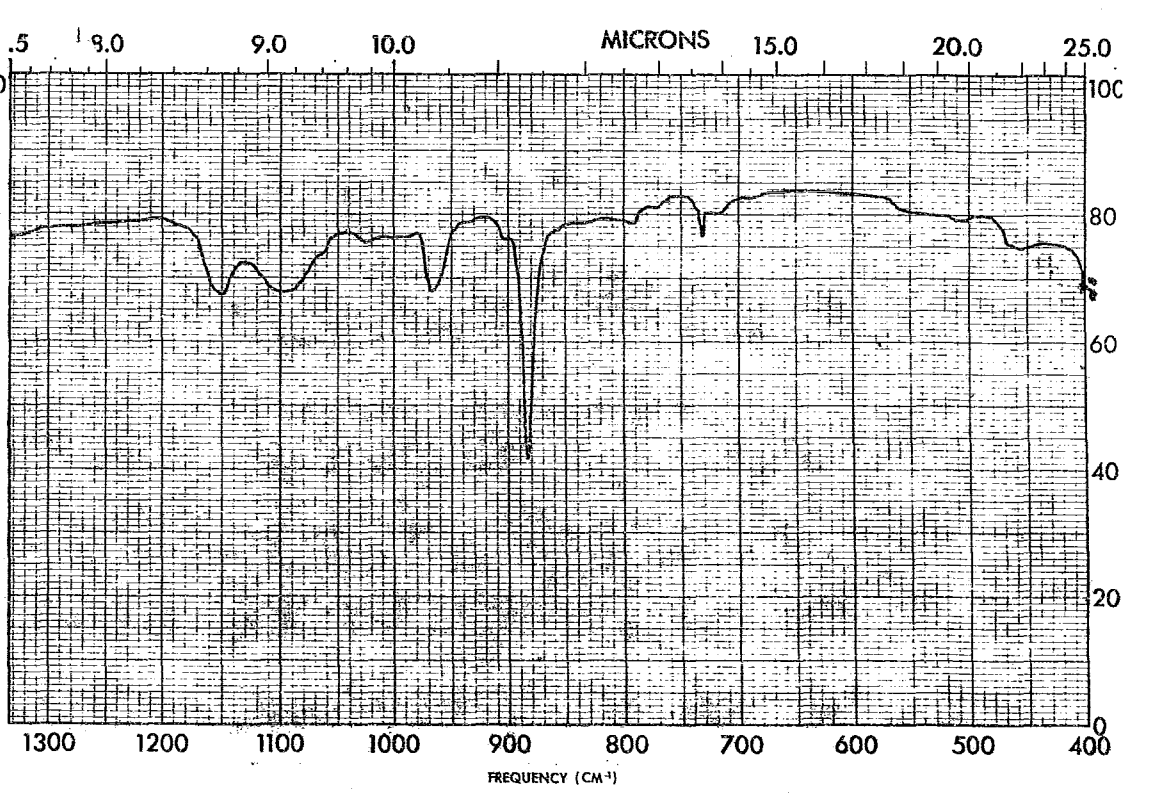
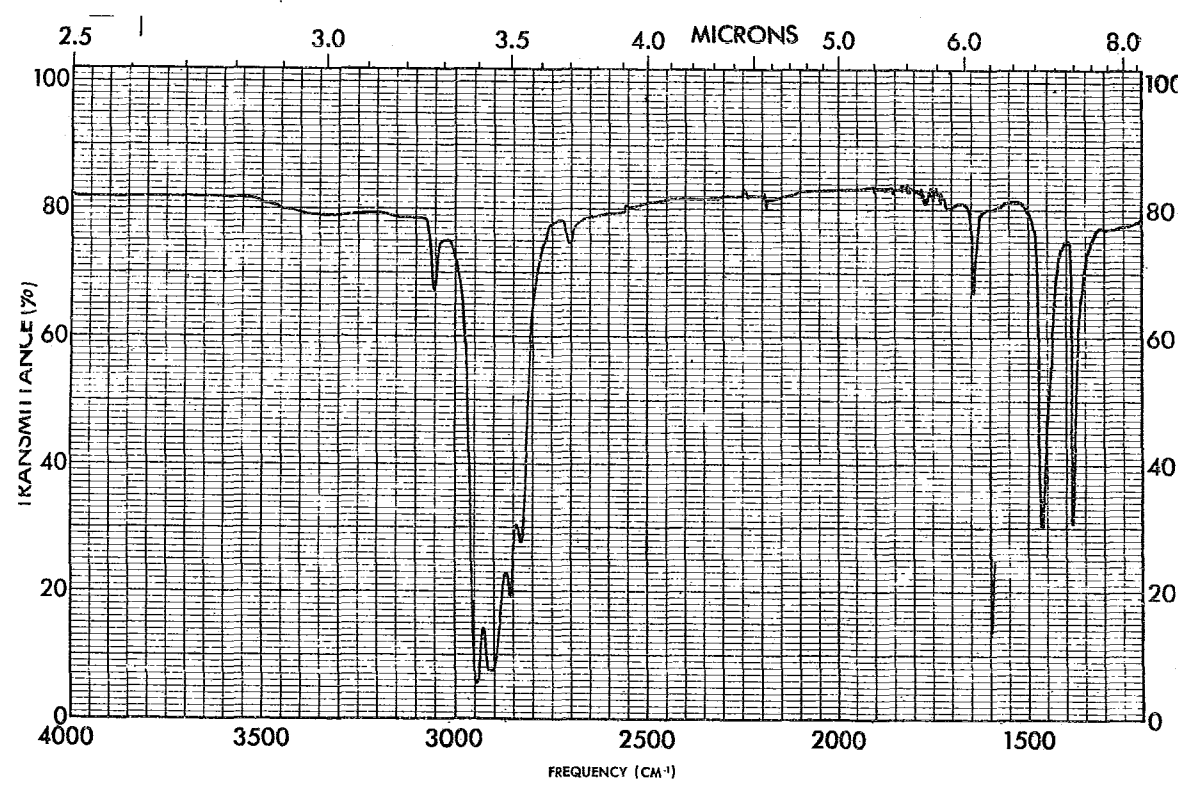


SAMPLE <i>fraction 2</i>	CURVE NO. <i>11702</i>	SCAN SPEED <i>fast</i>	OPERATOR
ORIGIN <i>Hayes Moberg</i>	CONC. <i>-</i>	SLIT <i>1/2</i>	DATE <i>7-2-73</i>
SOLVENT	CELL PATH <i>-</i>	REMARKS	
	REFERENCE <i>air</i>		



SAMPLE <i>fraction 2</i>	CURVE NO. <i>11702</i>	SCAN SPEED <i>fast</i>	OPERATOR
ORIGIN	CONC. <i>-</i>	SLIT <i>1/2</i>	DATE <i>7-2-73</i>
SOLVENT	CELL PATH <i>-</i>	REMARKS	
	REFERENCE <i>air</i>		

ESPECTROS N°4,5,6,7



SAMPLE <i>paroxin 5</i>	CURVE NO. <i>11704</i>	SCAN SPEED <i>fast</i>	OPERATOR
ORIGIN <i>Hugo Moliner</i>	CONC. <i>-</i>	SLIT <i>D</i>	DATE <i>7-2-73</i>
SOLVENT	CELL PATH	REMARKS	
	REFERENCE <i>cin</i>		

SAMPLE <i>paroxin 5</i>	CURVE NO. <i>11704</i>	SCAN SPEED <i>fast</i>	OPERATOR
ORIGIN <i>Hugo Moliner</i>	CONC. <i>-</i>	SLIT <i>D</i>	DATE <i>7-2-73</i>
SOLVENT	CELL PATH	REMARKS	
	REFERENCE <i>cin</i>		

PART NO. 337-1204

PERKIN-ELMER®

III.3.4 PRUEBA DEL ESPECTROMETRO DE MASA

Como ni en la prueba de la cromatografía de gases ni con el espectro de infrarrojo fue posible identificar compuestos característicos de la mezcla de sustancias presentes, se hizo una última prueba con un espectómetro de masas, con un campo magnético que permite un rango de 10-80 μ A, se corrió una muestra de destilado total de polietileno y polipropileno - los resultados obtenidos pueden ser alimentados a una computadora, con un programa que se encuentra en el IMP, o manualmente se hacen ciertos cálculos que permiten identificar diferentes proporciones relativas de: - - - mono-olefinas, parafinas y otros hidrocarburos de fórmula empírica C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4} , C_nH_{2n-6} , C_nH_{2n-8} . En base a un método tentativo de pruebas para identificar diferentes hidrocarburos del polipropileno por espectrometría de masa, del código de la ASTM (27).

De las alturas de los diferentes picos de que cada espectro característico consta, se obtienen sumatorias que identifican a las mono-olefinas, parafinas, C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4} , C_nH_{2n-6} y C_nH_{2n-8} .

Para identificar la forma del análisis se debe hacer una Definición de símbolos.

$$(a) \Sigma 41 \text{ (mono-olefinas)} = \text{altura de picos total de } m/e^+ \text{ } 41 + 55 + 69 + 83$$

$$(b) \Sigma 43 \text{ (parafinas)} = \text{altura de picos total de } m/e^+ \text{ } 43 + 57 + 71 + 85$$

(c) $\Sigma 77 (C_n H_{2n-6}) =$ altura de picos total de m/e^+ 77 + 78 + 79 + 91 + 92 + 105 + 106 + ... + etc., o sea:

$$\Sigma 77 = \sum_{N=0}^{N=15} (77 + 14N) + (78 + 14N)$$

(d) $\Sigma 103 (C_n H_{2n-8}) =$ altura de picos total de m/e^+ 103 + 104 + 117 + 118 + ... + etc., o sea:

$$\Sigma 103 = \sum_{N=0}^{N=13} (103 + 14N) + (104 + 14N)$$

(e) $\Sigma 121 (C_n H_{2n-4}) =$ altura de picos total de m/e^+ 121 + 122 + 135 + 136 + ... + etc. o sea:

$$\Sigma 121 = \sum_{N=0}^{N=12} (121 + 14N) + (122 + 14N)$$

(f) $\Sigma 123 (C_n H_{2n-2}) =$ altura de picos total de m/e^+ 123 + 124 + 137 + 138 + ... + etc., o sea:

$$\Sigma 123 = \sum_{N=0}^{N=12} (123 + 14N) + (124 + 14N)$$

(g) $\Sigma 125$ (mono-olefinas) = altura de picos total de m/e^+ 125 + 126 + 139 + 140 + ... + etc., o sea:

$$\Sigma 125 = \sum_{N=0}^{N=12} (125 + 14N) + (126 + 14N)$$

Para calcular el número de carbonos de la monoolefina se parte de la siguiente ecuación:

$$\mu n = K_1 P_m + K_2 P_{m-1} + K_3 P_{m-2} + \sum_{r=n+2}^{r=21} (K_4)_{r,r} \quad (10)$$

donde:

n = número de átomos de carbono en cada cadena molecular.

μ_n = volumen relativo de líquido de cada monoolefina representada por n .

m = peso molecular en masa de la monoolefina que empieza a calcularse.

$m-1$ = peso molecular en masa menos uno.

$m-2$ = peso molecular en masa menos dos.

P = peso molecular de el pico de la mezcla poliisotópica en m , $m-1$, y $m-2$; K_1 , K_2 , K_3 y K_4 son constantes positivas o negativas de la monoolefina que empieza a calcularse.

Los valores de K_1 , K_2 , K_3 y K_4 , están en la tabla (IV).

Los cálculos se llevan a cabo desde el valor más grande de n , hasta el menor, desde $r = n+2$ a $r = 21$.

Para encontrar el número promedio de carbonos de la monoolefina (A), en la mezcla se calcula de la ecuación:

$$A = \frac{\sum_{n=1}^{n=21} n \times \mu_n}{\sum_{n=6}^{n=21} \mu_n} \quad (11)$$

El cálculo de las proporciones relativas de los compuestos monoolefínicos, parafínicos, alquilbencenicos e hidrocarburos cuya fórmula empírica es, C_nH_{2n-8} , C_nH_{2n-6} , C_nH_{2n-4} y C_nH_{2n-2} se hace a partir de las ecuaciones siguientes:

$$\mu_o = a_{11} \Sigma 41 + a_{12} \Sigma 43 + a_{13} \Sigma 77 + a_{14} \Sigma 103$$

$$\mu_p = a_{21} \Sigma 41 + a_{22} \Sigma 43 + a_{23} \Sigma 77 + \dots \text{etc}$$

$$\mu_b = a_{31} \Sigma 41 + \dots \text{etc.}$$

$$C_n H_{2n-8} = a_{41} \Sigma 41 + \dots \text{etc.}$$

Los valores de a_{ij} , están tabulados en la tabla (V), para diferentes número promedio de longitud de cadena.

a_{11} , a_{12} , etc. = coeficientes inversos basados en los coeficientes de sensibilidad volumétricos.

μ_o = volumen de líquido relativo de olefinas tipo:

monoolefinas, $C_n H_{2n-2}$, $C_n H_{2n-4}$.

μ_p = volumen de líquido relativo a las parafinas.

μ_b = volumen de líquido relativo de los alquilbencenos.

$\mu_{C_n H_{2n-8}}$ = volumen de líquido relativo de los compuestos que tienen fórmula estructural de $C_n H_{2n-8}$.

Las otras ecuaciones de los otros grupos funcionales son:

$$\mu_{mo} = b_{11} \Sigma 121 + b_{12} \Sigma 123 + b_{13} \Sigma 125$$

$$\mu_{C_n H_{2n-2}} = b_{21} \Sigma 121 + \dots \text{etc.}$$

$$\mu_{C_n H_{2n-4}} = b_{31} \Sigma 121 + \dots \text{etc.}$$

Los valores de b_{ij} , están tabulados en la tabla (VI).

b_{11} , b_{12} , etc. = volúmenes inversos de los coeficientes de sensi-

bilidad.

μ^{mo} = volumen de líquido relativo de monoolefinas, $C_n H_{2n}$.

$\mu^{\text{C}_n H_{2n-2}}$ = volumen de líquido relativo de $C_n H_{2n-2}$.

$\mu^{\text{C}_n H_{2n-4}}$ = volumen de líquido relativo de $C_n H_{2n-4}$.

Los valores de las diferentes μ_s^{C} , se normalizan a un 100% y se obtienen así las proporciones relativas de cada cadena.

Las alturas encontradas en el espectro de Polietileno y Polipropileno son:

Polietileno

27 --- 4.27 cm.	71 --- 3.3 cm.	140 --- 0.40 cm.
29 --- 0.81 "	81 --- 2.1 "	154 --- 0.40 "
32 --- 4.2 "	83 --- 2.4 "	156 --- 0.30 "
39 --- 5.4 "	85 --- 2.0 "	168 --- 0.30 "
41 --- 2.8 "	91 --- 0.72 "	182 --- 0.35 "
43 --- 2.7 "	95 --- 1.40 "	196 --- 0.40 "
55 --- 5.0 "	97 --- 1.90 "	210 --- 0.40 "
57 --- 6.7 "	105 --- 0.40 "	224 --- 0.40 "
67 --- 2.5 "	111 --- 0.75 "	238 --- 0.20 "
69 --- 3.4 "	126 --- 0.50 "	252 --- 0.30 "

Para el espectro de Polipropileno tenemos:

27 --- 3.40 cm.
29 --- 3.70 "
39 --- 3.42 "
41 --- 6.95 "

43	---	7.20	"
55	---	5.50	"
57	---	2.90	"
69	---	4.20	"
71	---	2.20	"
77	---	0.35	"
81	---	0.90	"
83	---	2.3	"
85	---	1.00	"
91	---	0.20	"
95	---	0.60	"
97	---	0.50	"
99	---	0.14	"
109	---	0.60	"
111	---	1.00	"
124	---	0.41	"
125	---	0.51	"
139	---	0.20	"
152	---	0.21	"

TABLA (IV) DE CONSTANTES DE MONO - OLEFINAS

Peso Molecul lar.	Número de car bones.	(P_m) K_1	(P_{m-1}) K_2	(P_{m-2}) K_3	K_4^a															
					6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
84 ...	6	0.0508	-0.0034	0.0001	1	0	0.026	0.176	0.328	0.347	0.534	0.480	0.680	0.645	0.645	0.777	0.704	0.645	0.601	0.551
98 ...	7	0.0637	-0.0049	0.0002	..	1	0	0.027	0.217	0.244	0.375	0.301	0.502	0.488	0.422	0.370	0.324	0.313	0.282	0.273
112...	8	0.0781	-0.0069	0.0003	1	0	0.033	0.098	0.203	0.185	0.231	0.340	0.306	0.413	0.361	0.352	0.318	0.284
126...	9	0.0952	-0.0095	0.0004	1	0	0.033	0.059	0.135	0.233	0.215	0.229	0.201	0.176	0.195	0.176	0.157
140...	10	0.1175	-0.0130	0.0007	1	0	0.007	0.039	0.116	0.123	0.138	0.214	0.190	0.181	0.163	0.165
154...	11	0.1464	-0.0178	0.0010	1	0	0.420	0.035	0.112	0.077	0.085	0.068	0.060	0.054	0.048
168...	12	0.1767	-0.0235	0.0014	1	0	0.042	0.061	0.080	0.084	0.082	0.071	0.065	0.058
182...	13	<u>0.2114</u>	-0.0305	0.0020	1	0	0.007	0.025	0.117	0.098	0.087	0.078	0.070
196...	14	0.2538	-0.0394	0.0029	1	0	0.076	0.154	0.117	0.104	0.094	0.084
210...	15	0.2874	-0.0478	0.0037	1	0	0.046	0.066	0.058	0.080	0.071
224...	16	0.3322	-0.0589	0.0049	1	0	0.046	0.068	0.063	0.075
238...	17	0.3788	-0.0714	0.0064	1	0	0.039	0.063	0.075
252...	18	0.4329	-0.0865	0.0081	1	0	0.040	0.050
266...	19	0.4878	-0.1028	0.0103	1	0	0.040
280...	20	0.5405	-0.1189	0.0126	1	0
294..	21	0.6061	-0.1412	0.0158	1

(a) Todos los valores de K_4 son negativos.

TABLA (V) DE LOS COEFICIENTES INVERSOS a_{ij} DEL POLIPROPILENO

Tipo de Hidrocarburo	Unidades inversas de C_9			
	$\Sigma 41$	$\Sigma 43$	$\Sigma 77$	$\Sigma 103$
Olefinas.....	0.00607	-0.00201	-0.00008	-0.00013
Parafinas.....	-0.00144	+0.00737	0.00001	-0.00004
$C_n H_{2n-6}$	-0.00008	0.00001	0.00343	-0.00137
$C_n H_{2n-8}$	0.0	0.0	-0.00020	0.00493

	$C_{9.5}$			
	$\Sigma 41$	$\Sigma 43$	$\Sigma 77$	$\Sigma 103$
Olefinas.....	0.00609	-0.00201	-0.00017	-0.00018
Parafinas.....	-0.00138	0.00637	0.00003	-0.00009
$C_n H_{2n-6}$	-0.00009	0.00001	0.00348	-0.00141
$C_n H_{2n-8}$	0.0	0.0	-0.00021	0.00501

	Unidades inversas de C_{10}			
	$\Sigma 41$	$\Sigma 43$	$\Sigma 77$	$\Sigma 103$
Olefinas.....	0.00614	-0.00203	-0.00026	-0.00022
Parafinas.....	-0.00136	0.00566	0.00001	-0.00012
$C_n H_{2n-6}$	-0.00010	0.00001	0.00355	-0.00141
$C_n H_{2n-8}$	0.0	0.0	-0.00022	0.00509

	$C_{10.5}$			
	$\Sigma 41$	$\Sigma 43$	$\Sigma 77$	$\Sigma 103$
Olefinas.....	0.00168	-0.00203	-0.00034	-0.00028
Parafinas.....	-0.00142	0.00528	0.00006	-0.00015
$C_n H_{2n-6}$	-0.00011	0.00002	0.00363	-0.00146
$C_n H_{2n-8}$	0.0	0.0	-0.00024	0.00517

TABLA (V) CONTINUACION

Tipo de Hidrocarburo	Unidades inversas de C_{11}			
	$\Sigma 41$	$\Sigma 43$	$\Sigma 77$	$\Sigma 103$
Olefinas.....	0.00625	-0.00206	-0.00043	-0.00033
Parafinas.....	-0.00150	0.00498	0.00007	-0.00017
$C_n H_{2n-6}$	0.00012	0.00002	-0.00372	0.00151
$C_n H_{2n-8}$	0.0	0.0	-0.00025	0.00529
$C_{11.5}$				
	$\Sigma 41$	$\Sigma 43$	$\Sigma 77$	$\Sigma 103$
Olefinas.....	0.00632	-0.00212	-0.00050	-0.00037
Parafinas.....	-0.00164	0.00482	0.00008	-0.00018
$C_n H_{2n-6}$	-0.00013	0.00002	0.00382	-0.00157
$C_n H_{2n-8}$	0.0	0.00000	-0.00028	0.00543
Unidades inversas de C_{12}				
	$\Sigma 41$	$\Sigma 43$	$\Sigma 77$	$\Sigma 103$
Olefinas.....	0.00644	-0.00218	-0.00057	-0.00042
Parafinas.....	-0.00178	0.00469	0.00009	-0.00018
$C_n H_{2n-6}$	-0.00014	0.00002	0.00385	-0.00164
$C_n H_{2n-8}$	0.00001	-0.00001	-0.00031	0.00562
$C_{12.5}$				
	$\Sigma 41$	$\Sigma 43$	$\Sigma 77$	$\Sigma 103$
Olefinas.....	0.00654	-0.00222	-0.00063	-0.00049
Parafinas.....	-0.00196	0.00465	0.00007	-0.00017
$C_n H_{2n-6}$	-0.00015	0.00003	0.00407	-0.00167
$C_n H_{2n-8}$	0.00001	-0.00001	-0.00035	0.00579

TABLA (V) CONTINUACION

Tipo de Hidrocarburo	Unidades inversas de C ₁₃			
	Σ41	Σ43	Σ77	Σ103
Olefinas.....	0.00665	-0.00226	-0.00069	-0.00056
Parafinas.....	-0.00212	0.00461	0.00005	-0.00016
C _n H _{2n-6}	-0.00016	0.00003	0.00421	-0.00170
C _n H _{2n-8}	0.00001	-0.00001	-0.00039	0.00597

	C _{13.5}			
	Σ41	Σ43	Σ77	Σ103
Olefinas.....	0.00678	-0.00230	-0.00073	-0.00063
Parafinas.....	-0.00234	0.00463	0.00001	-0.00013
C _n H _{2n-6}	-0.00018	0.00004	0.00437	-0.00176
C _n H _{2n-8}	0.00001	-0.00001	-0.00044	0.00624

	Unidades inversas de C ₁₄			
	Σ41	Σ43	Σ77	Σ103
Olefinas.....	0.00691	-0.00234	-0.00077	-0.00071
Parafinas.....	-0.00255	0.00464	-0.00002	-0.00009
C _n H _{2n-6}	-0.00020	0.00004	0.00455	-0.00183
C _n H _{2n-8}	0.00002	-0.00001	-0.00051	0.00653

	C _{14.5}			
	Σ41	Σ43	Σ77	Σ103
Olefinas.....	0.00701	-0.00238	-0.00073	-0.00081
Parafinas.....	-0.00274	0.00468	-0.00018	-0.00001
C _n H _{2n-6}	0.00022	0.00005	0.00476	-0.00194
C _n H _{2n-8}	0.00002	-0.00001	-0.00058	0.00686

TABLA (V) CONTINUACION

Tipo de Hidrocarburo	Unidades inversas C_{15}			
	$\Sigma 41$	$\Sigma 43$	$\Sigma 77$	$\Sigma 103$
Olefinas.....	0.00712	-0.00242	-0.00069	-0.00092
Parafinas.....	-0.00293	0.00472	-0.00036	0.00010
$C_n H_{2n-6}$	-0.00023	0.00005	0.00500	-0.00206
$C_n H_{2n-8}$	0.00003	-0.00001	-0.00067	0.00722

TABLA (VI) DE LOS COEFICIENTES b_{ij} DEL POLIPROPILENO

	C_9		
	$\Sigma 121$	$\Sigma 123$	$\Sigma 125$
$C_n H_{2n}$	0	0	0.0560
$C_n H_{2n-2}$	0	0.0167	-0.0002
$C_n H_{2n-4}$	0.0143	-0.0017	0
	C_{10}		
	$\Sigma 121$	$\Sigma 123$	$\Sigma 125$
$C_n H_{2n}$	0	-0.0004	0.0500
$C_n H_{2n-2}$	-0.0001	0.0167	-0.0016
$C_n H_{2n-4}$	0.0143	-0.0019	0.0001
	C_{11}		
	$\Sigma 131$	$\Sigma 123$	$\Sigma 125$
$C_n H_{2n}$	0	-0.0008	0.0501
$C_n H_{2n-2}$	-0.0003	0.0167	-0.0029
$C_n H_{2n-4}$	0.0143	-0.0022	0.0002

TABLA (VI) CONTINUACION

Tipo de Hidrocarburo	C ₁₂		
	Σ121	Σ123	Σ125
C _n H _{2n}	0	-0.0019	0.0503
C _n H _{2n-2}	-0.0003	0.0168	-0.0042
C _n H _{2n-4}	0.0143	-0.0024	0.0003
	C ₁₃		
	Σ121	Σ123	Σ125
C _n H _{2n}	0	-0.0013	0.0504
C _n H _{2n-2}	-0.0004	0.0169	-0.0055
C _n H _{2n-4}	0.0144	-0.0027	0.0004
	C ₁₄		
	Σ121	Σ123	Σ125
C _n H _{2n}	0	-0.0014	0.0505
C _n H _{2n-2}	-0.0005	0.0169	-0.0068
C _n H _{2n-4}	0.0144	-0.0030	0.0006
	C ₁₅		
	Σ121	Σ123	Σ125
C _n H _{2n}	0	-0.0015	0.0507
C _n H _{2n-2}	-0.0005	0.0170	-0.0080
C _n H _{2n-4}	0.0144	-0.0032	0.0008

Porcentaje en volumen de los productos líquidos de polietileno y polipropileno.

Polipropileno:

El peso molecular máximo = 154

por lo que el número máximo de átomos de carbono = n = 11

Cálculo de A (número de átomos de carbono promedio)

$$A = \frac{\sum_{n=6}^{n=21} n \times \mu_n}{\sum_{n=6}^{n=21} \mu_n}$$

Substituyendo valores en la ecuación (10)

$$\mu_n = K_1 P_m + K_2 P_{m-1} + K_3 P_{m-2} + \sum_{r=n+2}^{r=21} (K_4) r^{\mu_r}$$

$$\mu_{11} = (0.1464) (154) - (0.0178) (153) + (0.001) (152) = 19.9742$$

$$\mu_{11} = 19.9742$$

$$\mu_{10} = (0.1175) (140) - (0.013) (139) + (0.0007) (138) = 14.7396$$

$$\mu_{10} = 14.7396$$

$$\mu_9 = (0.0952) (126) - (0.0095) (125) + (0.004) (124) - (1) (19.974) =$$

$$\mu_9 = -9.1179$$

$$\mu_8 = (0.0781) (112) - (0.0069) (111) + (0.0003) (110) - (0.033) (14.74) =$$

$$\mu_8 = 5.6621$$

$$\mu_7 = (0.0637) (98) - (97) + (0.0002) (96) - (0.027) (9 - 1179) \cdot (0.217)$$

$$(14.7396) - (0.244) (19.9742) = -2.3156$$

$$\mu_6 = (0.0508) (84) - (0.0034) (83) + (0.0001) (82) - (0.026) (5.6621)$$

$$- (0.176) (-9.1179) - (0.328) (14.7396) - (0.347) (19.9742) =$$

$$\mu_6 = -5.46997$$

Por lo tanto:

$$+(11) (19.97)$$

$$A = \frac{(6)(-5.46997) - (7)(2.3156) + (8)(5.66) - (9)(9.118) + (10)(19.74)}{19.9742 + 14.7396 = 9.1179 + 5.6621 - 2.3156 - 5.46997}$$

$$A = \frac{232.3173}{23.4725} \doteq 10$$

Utilizando los valores de las constantes a_{ij} y b_{ij} , de las tablas (V) y (VI), para un número de átomos de carbono de 10 tendremos:

$$\mu_o = (0.00614)(18.95) - (0.00201)(13.3) - (0.00017)(0.55) = 0.088627$$

$$\mu_o = 0.088627$$

$$\mu_p = (-0.00136)(18.95) + (0.00566)(13.3) - (0.00044)(0.55) = 0.048484$$

$$\mu_p = 0.048484$$

$${}^{\mu}C_n H_{2n-6} = (-0.0001)(18.95) + (0.00001)(13.3) + (0.00355)(0.55) =$$

$${}^{\mu}C_n H_{2n-6} = 0.00019$$

$${}^{\mu}C_n H_{2n-8} = (-0.00022)(0.55) = -0.000121$$

$${}^{\mu}C_n H_{2n-8} = -0.000121$$

$${}^{\mu}C_n H_{2n} = (-0.62)(0.0004) + (0.05)(0.51) = 0.025252$$

$${}^{\mu}C_n H_{2n} = 0.025252$$

$${}^{\mu}C_n H_{2n-2} = (0.0167)(0.62) - (0.0016)(0.51) = 0.009538$$

$${}^{\mu}C_n H_{2n-2} = 0.009538$$

$${}^{\mu}C_n H_{2n-4} = (-0.0019)(0.62) + (0.0001)(0.51) = -0.001127$$

$${}^{\mu}C_n H_{2n-4} = -0.001127$$

La suma de $\mu_o + \mu_p + {}^{\mu}C_n H_{2n-6} + {}^{\mu}C_n H_{2n} + {}^{\mu}C_n H_{2n-2}$ nos da:

$$\Sigma = 0.172087 \quad (*)$$

El porcentaje relativo de cada cadena en este caso será:

$$\begin{aligned} \% \text{ mono-olefinas} &= 51.5 \\ \% \text{ parafinas} &= 28.01 \\ \% C_n H_{2n-6} &= 0.1105 \\ \% C_n H_{2n} &= 14.605 \\ \% C_n H_{2n-2} &= 5.51 \end{aligned}$$

(*) Los valores de $(-\mu)$ no se consideran porque no existen fracciones negativas en cálculos estadísticos.

Polietileno:

$$\text{El peso molecular máximo} = 252$$

Haciendo un cálculo similar que en el polipropileno, se encontró que para este caso $A = 11.5$

Utilizando los valores de las constantes a_{ij} y b_{ij} , para 11.5 y 12, se encontró:

$$\mu_o = (0.00632)(13.6) - (0.0212)(14.7) - (0.0005)(1.32) = 0.054132$$

$$\mu_o = 0.054132$$

$$\mu_p = (-0.00164)(13.6) + (0.00482)(14.7) + (0.00008)(1.32) = 0.48659$$

$$\mu_p = 0.0486596$$

$${}^{\mu}C_n H_{2n-6} = (-0.00013)(13.6) + (0.00002) + (0.00382)(1.31) =$$

$${}^{\mu}C_n H_{2n-6} = 0.0035684$$

$${}^{\mu}C_n H_{2n-8} = (-0.00028)(1.32) = -0.00036$$

$${}^{\mu}C_n H_{2n-8} = -0.00036$$

$${}^1\text{C}_n\text{H}_{2n} = (0.0503) (3.65) = 0.18396$$

$${}^1\text{C}_n\text{H}_{2n-2} = (-0.0042) (3.65) = - 0.01533$$

$${}^1\text{C}_n\text{H}_{2n-4} = (0.0003) (3.65) = 0.001095$$

La suma de $\mu_o + \mu_p + {}^1\text{C}_n\text{H}_{2n-6} + {}^1\text{C}_n\text{H}_{2n} + {}^1\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$

da: $\Sigma = 0.291414$

El porcentaje relativo de cada cadena será:

$$\% \text{ olofinas} = 18.6$$

$$\% \text{ parafinas} = 16.75$$

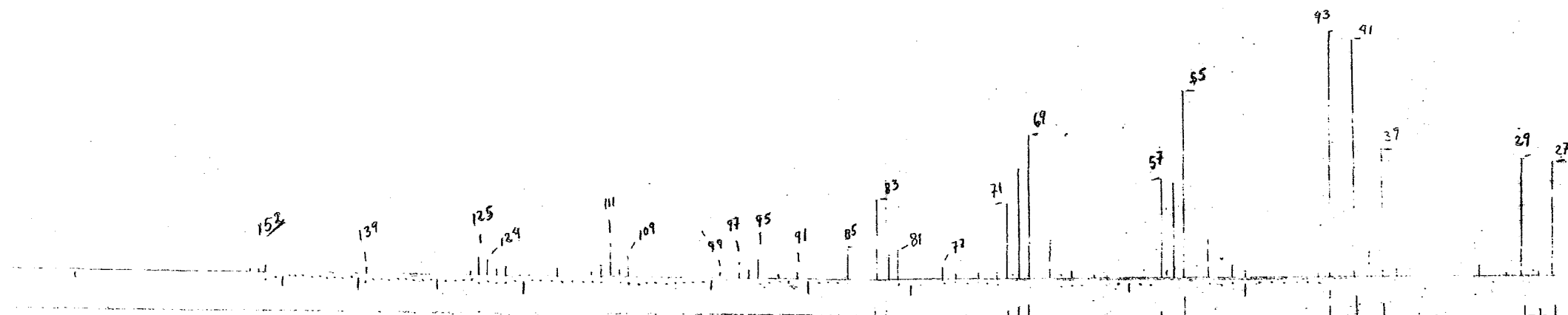
$$\% \text{ C}_n\text{H}_{2n-6} = 1.225$$

$$\% \text{ C}_n\text{H}_{2n} = 63$$

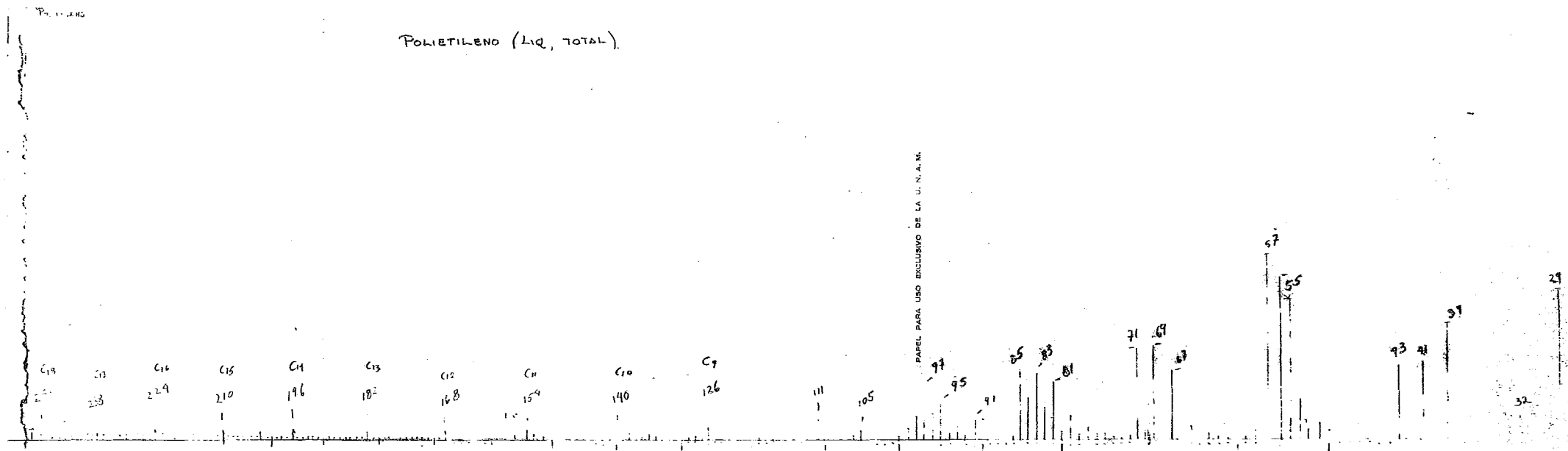
$$\text{C}_n\text{H}_{2n-4} = 0.375$$

ESPECTRO DE MASA DEL POLIPROPILENO

POLIPROPILENO (LIR. TOTAL)



ESPECTRO DE MASA DEL POLIETILENO



C A P I T U L O I V

DISEÑO Y CALCULO DEL EQUIPO

Para el proceso se necesitará, un equipo que constara de las siguientes partes:

Una pileta de lavado, tres canastillas para el secado, un triturador, un reactor, un refrigerante para enfriar y condensar los vapores, cincuenta y cinco barriles para almacenar el producto, un fogón para el calentamiento; instrumentación adecuada y equipo de seguridad.

IV.1 DISEÑO DE LA PILETA DE LAVADO

Como ya se ha mencionado anteriormente, la materia prima estará formada por productos de desecho que contendrán residuos alimenticios, tierra, y un gran número de otras sustancias contaminantes por lo que será necesario lavarla, para esto se sugiere una pileta que podrá ser construida en lámina galvanizada, ya que en ella no habrá ninguna reacción química tan solo se utilizara agua y un detergente. El volumen que se recomienda de ser de 46 ft^3 /tanda, la altura de 3.59 ft. que será igual al ancho y de longitud 7.18 ft. Para que el lavado tenga éxito habrá que agitar y para una planta piloto esta puede ser manual con una pala de madera.

IV.1.2 CANASTILLAS PARA EL SECADO

Los plásticos ya lavados se pasan a unas canastillas concavas de malla de alambre, de un diámetro de un metro y treinta centímetros de altura, en donde se deja escurrir el agua completamente para que puedan ser pasados al triturador.

IV.1.3 TRITURADORA

En la trituradora los plásticos serán reducidos de tamaño para facilitar su descomposición en el reactor.

Se empleara una trituradora de rodillo con dientes en su superficie para el aplastamiento de el material; tendrá 5 in de diámetro y 1 ft. de longitud con una capacidad aproximada de 315 lb/hr.

IV.1.4 DISEÑO DEL REACTOR

Fundamentalmente el reactor consistirá en un tanque cilindrico de acero inoxidable, para asegurar su conservación, ya que entre los productos de la pirólisis se encuentran gases oxidantes; con las bases redondeadas para tener suficiente area de desprendimiento de los vapores. Estará cubierto con asbesto para conservar una temperatura homogenea y un agitador de hélice en la parte central movido por un motor de un Hp.

En su parte superior llevara una brida para poder conectar un tornillo extrusor de 4 in. de diámetro y de una longitud de 2.5 ft. para alimentar al reactor con una velocidad de 315 lb/hr y así evitar el residuo carbonizado del "cráking", este último si la pirólisis se llevara a cabo hasta el final, con esto se supone se logra también un producto cuya distribución de peso molecular esta dentro de un intervalo muy estrecho. Ade

más otra boca donde se conectará un intercambiador de calor. Para limpiar el reactor del residuo que no pudiera destilarse (o que carbonizara) ó - para el cambio de material la tapa que esta unida al cuerpo del reactor - por una brida podrá quitarse en cualquier momento.

Como es una planta piloto la que se pretende para obtener resultados representativos del proceso se decidió un aparato con una capacidad inicial de 315 lb.

Las densidades aparentes de los diversos polímeros determinadas - practicamente se encontró que oscilan entre (1-0.8)g/cm³ ya que son propias de cada material, se tomarán las condiciones más drásticas

El material ocupara un volumen de 6.26 ft³, dando un 50% de factor adicional de seguridad y un 20% de factor para espacio libre el reactor deberá tener una capacidad de 9.52 ft³ para evitar que se vomite y para que puedan salir libremente los vapores.

Para que las dimensiones sean proporcionales, se usará una relación de 1.5 veces de diámetro igual a altura.

Las dimensiones del reactor estarán dadas por la capacidad y por la relación diámetro - altura.

$$V = 0.78 D^2 H$$

$$9.52 \text{ ft}^3 = 0.78 D^2 1.5 D$$

$$D = 2 \text{ ft.}$$

$$H = 3 \text{ ft.}$$

IV.1.5 DISEÑO DEL INTERCAMBIADOR DE CALOR

Para condensar los vapores que salen de la parte superior del reactor de pirólisis se escogió un intercambiador de calor horizontal enfriado con agua a contracorriente, suministrada por una bomba con una capacidad de 1.67 l/min. y con un motor abierto de 1Hp y 1800 r.p.m. El agua irá por fuera de los tubos y el producto de la pirólisis por dentro, ya que si los vapores circularan por fuera de los tubos tanto estos como la chaqueta tendrían que ser de acero inoxidable, así como para que la masa velocidad del fluido caliente debido a que su gasto es menor que el del agua y también porque así el área interna de la sección recta de los tubos es menor que el área de la sección recta por fuera de los tubos.

Para obtener 300/hr de producto (líquido o sólido); los vapores salen a una presión aproximada de 14 psi. y a una temperatura de 626 °F y se condensan a 293°F, posteriormente se enfrían hasta 113°F para su almacenamiento, el agua entra al cambiador de calor a 64.4°F y sale a 90°F. Se escogió un factor de incrustación de 0.0045 = Rd. El cálculo de las dimensiones del cambiador de calor adecuado es:

DATOS:

$$w_{\text{vap}} = w_{\text{líq}} = 300 \text{ lb/hr}$$

$$C_{p \text{ vap}} \big|_{626^\circ\text{F}} = 0.58 \text{ Btu/lb } ^\circ\text{F} \quad (\text{Fig. 3 del Kern})$$

$$T_{\text{vap}} = 626 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$T_{\text{con}} = 293 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$T_{\text{sal de cond}} = 113 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$C_{p \text{ cond}} \big|_{293^\circ\text{F}} = 0.54 \text{ Btu/lb } ^\circ\text{F} \quad (\text{Fig. 2 del Kern})$$

$$T_{\text{H}_2\text{O ent.}} = 64.4 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$T_{H_2O \text{ sal.}} = 90^\circ F$$

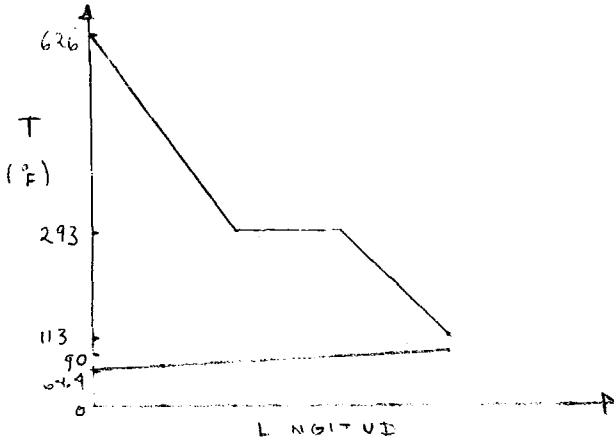
$$\lambda_{\text{vap}} = 160 \text{ Btu/lb (Fig. 72 del Hougen \& Watson 1)}$$

$$^\circ \text{API} = 10$$

$$T_{\text{ebullición}} = 150^\circ F$$

$$C_{p_{H_2O}}^{90^\circ F} = 1 \text{ Btu/lb } ^\circ F \text{ (Fig. 2 del Kern)}$$

$$P_{\text{vap}} = 14 \text{ psi}$$



Balace de Calor:

$$\text{Vapor: } Q_e = m C_{pv} T = (300)(0.58)(626-293) = 57,942$$

$$Q_e = 57,942 \text{ Btu/hr}$$

$$\text{Condensado: } Q_c = m \lambda_{\text{vap}} = (300)(160) = 48,000 \text{ Btu/hr}$$

$$Q_c = 48,000 \text{ Btu/hr}$$

$$\text{Líquido: } Q_s = m C_{pl} T = (300)(0.54)(293-113) = 29,200$$

$$\text{subenfriado } Q_s = 29,200 \text{ Btu/hr}$$

$$\text{Calor total } Q_t = Q_e + Q_c + Q_s = 135,142 \text{ Btu/hr}$$

La cantidad de H_2O necesaria para enfriar será por lo tanto:

$$m_{H_2O} = \frac{Q_t}{C_{p_{H_2O}} T} = \frac{135,142}{(1)(90-64.4)} = 5,300$$

$$\dot{m}_{H_2O} = 5,300 \text{ lb/hr}$$

Cálculo de la (ΔT) promedio global del (vap-cond-liq)

$$T_{H_2O} = 90 - 64.4 = 25.6 \text{ }^\circ\text{F}$$

$$T_{\text{cond}} = \frac{48,000}{(0.54)(300)} = 29.6 \text{ }^\circ\text{F}$$

Cálculo de los LMTD respectivos:

Enfriamiento $(\Delta T)_e$			Condensación $(\Delta T)_c$				
Fluido caliente		Fluid. frío	dif	Fluid. cal.		Fluid. frío	dif.
626	temp. alta	90	536	293	temp. alta	60.4	232.6
293	temp. baja	60.4	232.6	288	temp. baja	34.8	353.2
333	dif.	29.4	303.4	5	dif.	25.6	-20.6

$$(\text{MLTD})_e = \frac{536-232.6}{\ln\left(\frac{536}{232.6}\right)} = \frac{303.4}{1.05} = 365^\circ\text{F}$$

$$(\text{MLTD})_c = \frac{232.6-253.2}{\ln\left(\frac{232.6}{253.2}\right)} = 196 \text{ }^\circ\text{F}$$

Subenfriamiento $(\Delta T)_s$

Fluido caliente		Fluido frío	dif.
288	Temp. alta	64.4	223.6
113	temp. baja	34.8	78.2
175	dif.	29.6	145.4

$$(\text{MLTD})_s = \frac{223.6 - 78.2}{\ln\left(\frac{223.6}{78.2}\right)} = \frac{145.4}{1.05} = 138 \text{ }^\circ\text{F}$$

$$q_e / (\Delta T)_e = \frac{57,942}{365} = 158$$

$$q_c / (\Delta T)_c = \frac{48,000}{196} = 245 \quad \Sigma = 615 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$q_s / (\Delta T)_c = \frac{29,200}{138} = 212$$

$$(\text{T}) \text{ promedio} = \frac{Q}{\Sigma(q/\Delta T)} = \frac{135,142}{615} = 220 \text{ } ^\circ\text{F}$$

Para hacer el cálculo del equipo a emplear se debe suponer un valor de U_D , que para compuestos orgánicos pesados tales como (aceites combustibles de $\mu \geq 1$ cps) $U_D = (5 - 75)$ de la tabla 8 del Kern, por lo que, se escoge una $U_D = 50$ como aceptable para el cálculo del área de transmisión de calor.

$$A = \frac{Q_t}{U_D (\Delta T)_{\text{prom.}}} = \frac{135,142}{(50)(220)} = 12.3 \text{ ft}^2$$

Se escogieron tubos de $\frac{1}{2}$ " y 12 BWG, de las características siguientes: (de la tabla 10 del Kern).

$$\text{Espesor de pared} = 0.109 \text{ in.}$$

$$D_I = 0.282 \text{ in.}$$

$$D_O = 0.391 \text{ in.}$$

$$\text{área de flujo/tubo} = 0.0625 \text{ in.}^2$$

$$a_{\text{ext}} = 0.1309 \text{ ft}^2/\text{ft}$$

$$a_{\text{int}} = 0.1263 \text{ ft}^2/\text{ft}$$

Largo de los tubos 4 ft., para esta condición el número de tubos por paso es:

$$n_t = \frac{12.3}{(0.131)(4)} = 23.5 \text{ tubos}$$

De este cálculo, podemos escoger 25 tubos y el área de transmisión de calor esta sobrada. Los tubos se acomodan en un arreglo cuadrangular de 5×5 , con un espaciamiento entre tubos = $c' = 3/4$ in. y una distancia entre baffles de 12in. con 3 mamparas y un paso.

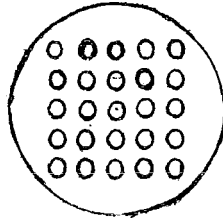
La coraza tendrá:

$$D_i = 4 \text{ in.}$$

$$c' = 3/4 \text{ in.}$$

$$\text{Espesor de pared} = 0.5 \text{ in.}$$

$$D_o = 4.5 \text{ in.}$$



El área disponible, en este caso será

$$A = n_t \times a_{ext}' \times 1 = 25 \times 0.131 \times 4 = 19.63 \text{ ft}^2$$

La U_D , disponible será:

$$U_D = \frac{135,142}{(220)(19.63)} = 31.2 \text{ Btu}/(\text{hr})(\text{ft}^2) (\text{°F})$$

Cálculo de la U_C (limpia)

1° Enfriamiento:

(Por el lado de los tubos, vap.)

$$\text{Para } T = 600 \text{ °F}; \mu_{\text{vap}} = 0.014 \text{ cps} = (0.014)(2.42) = 0.039 \text{ lb}/\text{hr} \cdot \text{ft}$$

$$D_{i \text{ tubo}} = 0.282/12 = 0.0235 \text{ ft.}$$

$$a_{ext}' = 0.0624 \text{ in}^2$$

$$a_t = n_t \times a_{ext}' / 144 n = \frac{(25)(0.0625)}{144 (1)} = 0.018 \text{ ft}^2$$

n = número de pasos

$$G_t = \frac{w_{\text{vap}}}{a_t} = \frac{300}{0.018} = 27,800 \text{ lb}/\text{hr} \times \text{ft}^2$$

$$Re = \frac{(DI) G_t}{\mu} = \frac{(0.0235)(27,800)}{(0.034)} = 19.200$$

De la fig. 24 del Kern.

$$j_h = 72 = \frac{h_i DI}{k \left(\frac{Cp\mu}{k}\right)^{1/3}}$$

$$k \left(\frac{Cp\mu}{k}\right)^{1/3} = 0.055 \text{ (de la fig. 16 del Kern.)}$$

$$h_i = \frac{(72)(0.055)}{(0.0235)} = 169$$

$$h_{io} = h_i \frac{DI}{DO} = 169 \left(\frac{0.282}{0.0235}\right) = 169 \times 0.72 = 122 \text{ Btu/hr } ^\circ\text{F ft}^2$$

(Por el lado de la coraza, H₂O)

$$a_s = \frac{DI_c \times C \times B}{144 P_t} = \frac{(4)(0.75)(12)}{(144)(1)} = 0.25 \text{ ft}^2$$

donde:

B = espaciamento entre mamparas = 12 in.

C = espaciamento entre tubos 3/4 in.

P_t = presión = 1 atm,

$$G_s = \frac{w_{H_2O}}{a_s} = \frac{5,300}{0.25} = 21,200 \text{ lb/hr } \times \text{ft}^2$$

Para una $\bar{T}_{H_2O} = 100 \text{ } ^\circ\text{F}$

$$\mu = 0.73 \text{ cps} = (0.73)(2.42) = 1.77 \text{ lb/hr } \times \text{ft.}$$

$$Re = D_e \times G_s / \mu$$

$$D_e = \frac{4(P_t^2 - d_o^2/4)}{12 d} = \frac{4(0.75^2 - (3.14)(0.391)^2/4)}{(12)(3.14)(0.391)} =$$

$$D_e = \frac{4(0.5625 - 0.108)}{14.7} = 0.123 \text{ ft.}$$

$$Re = \frac{(0.123)(21,200)}{1.77} = 1,475$$

De la fig. 28 del Kern.

$$j_h = 20 = \frac{h_o \cdot D_e}{k \left(\frac{Cp\mu}{k}\right)^{1/3}}$$

Para = 1.77 lb/hr x ft² del H₂O

k = 0.36 Btu/(hr)(ft) (°F) (tabla 4 del Kern)

$$k \left(\frac{Cp\mu}{k}\right)^{1/3} = 0.36 \left(\frac{(1)(1.77)}{(0.36)}\right)^{1/3} = 0.36 \times 1.71 = 0.611$$

$$h_o = \frac{(20)(0.611)}{(0.123)} = 99.5$$

$$(U_d)_e = \frac{h_{i_o} \times h_o}{h_{i_o} + h_o} = \frac{(122)(99.5)}{122 + 99.5} = 55 \text{ Btu/hr. } ^\circ\text{F.ft}^2$$

2° Condensación:

(Por el lado de los tubos, cond)

$$h_i = 500, \text{ (Del Walter)}$$

$$h_{i_o} = 500 \frac{D_i}{D_o} = 500 \times 0.72 = 360 \text{ Btu/(hr)(Ft}_2\text{)} (^\circ\text{F)}$$

(Por el lado de la coraza, H₂O)

$$G_s = 21,200 \text{ lb/hr x ft}^2$$

Para $\bar{T} = 72$ °F, = 1 cps = 2.42 lb/hr x ft

$$Re = \frac{(0.123)(21,260)}{(2.42)} = 1,068$$

De la fig. 28 del Kern.

$$j_h = 17 = \frac{h_o \cdot D_e}{k \left(\frac{Cp\mu}{k}\right)^{1/3}}$$

$$k|72 \text{ } ^\circ\text{F} = 0.381 \text{ Btu/hr} \times \text{ft} \times \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$K \left(\frac{Cp\mu}{k} \right)^{1/3} = \left(\frac{1 \times 2.42}{0.381} \right)^{1/3} (0.381) = 0.672$$

$$h_o = \frac{17 \times 0.672}{0.123} = 93$$

$$(U_d) = \frac{h_{i_o} h_o}{h_{i_o+h_o}} = \frac{(360)(93)}{453} = 74$$

3° Subenfriamiento:

(Por el lado de los tubos, liq.)

$$\text{Para } \bar{T} = 200 \text{ } ^\circ\text{F} \quad \mu = 1.33 \text{ lb/hr} \times \text{ft}$$

$$Re = \frac{(27,000)(0.0235)}{1.33} = 490$$

De la fig. 24 del Kern, para un L/D = 64

$$j_h = 3.5 = \frac{h_i \times D}{k \left(\frac{Cp\mu}{k} \right)^{1/3}}$$

$$k \left(\frac{Cp\mu}{k} \right)^{1/3} = 0.14 \text{ (de la fig. 16 del Kern)}$$

$$h_i = \frac{(3.5)(0.14)}{(0.0235)} = 20.8$$

$$h_{i_o} = 20.8 \frac{D_i}{D_o} = 20.8 (0.72) = 15$$

(Por el lado de la coraza, H₂O)

$$\text{Para } \bar{T} = 54 \text{ } ^\circ\text{F}, \quad \mu = 2.2 \text{ lb/hr} \times \text{ft}$$

$$Re = \frac{(0.123)(21,200)}{2.2} = 1,182$$

De la fig. 28 del Kern.

$$j_h = 16.5 = \frac{h_o D_o}{K \left(\frac{Cp\mu}{k} \right)^{1/3}}$$

$$K \left(\frac{Cp\mu}{k} \right)^{1/3} = 0.66$$

$$h_o = \frac{(16.5)(0.66)}{(0.123)} = 88.7$$

$$(U_d)_s = \frac{(88.7)(15)}{103.7} = 12.8$$

El área total será:

$$A_e = \frac{Q_e}{(U_d)_e (\Delta T)_e} = \frac{57,942}{(55)(158)} = 6.65 \text{ ft}^2$$

$$A_c = \frac{Q_c}{(U_d)_c (\Delta T)_c} = \frac{48,000}{(74)(245)} = 2.66 \text{ ft}^2$$

$$A_s = \frac{Q_s}{(U_d)_s (\Delta T)_s} = \frac{29,200}{(12.8)(212)} = 10.07 \text{ ft}^2$$

$$A_t = A_e + A_c + A_s = 19.38 \text{ ft}^2$$

$$\text{Long.} = \frac{A_t}{n_t \times a_{\text{ext}}} = \frac{(19.38)}{(25)(0.131)} = 5.9 \text{ ft}$$

que checa con la distancia escogida aprox.

$$\bar{U}_C = \frac{6 U_d A_C}{A_C} = \frac{(55)(6.65) + (74)(2.66) + (12.8)(10.07)}{19.38} =$$

$$\bar{U}_C = \frac{365 + 197 + 137}{19.38} = 36 \text{ Btu/(hr) (ft) (}^\circ\text{F)}$$

Como en nuestro caso $U_D = 31.2 \text{ Btu/(hr) (ft) (}^\circ\text{F)}$

$$R_d = \frac{U_C - U_D}{U_C \cdot U_D} = \frac{36 - 31.2}{36 \times 31.2} = 0.0043$$



El valor de R_d , en este caso, está de acuerdo con el escogido de la tabla 13 del Kern, que para naftas de "craqueo" es de (0.004 - 0.005).

Caída de Presión.

1° Enfriamiento:

(por el lado de la coraza)

$$R_e = 1475$$

de la fig. 24 del Kern, $f = 0.003 \text{ ft}^2/\text{in}$

$$P_{s1} = \frac{f \times G^2 \times D_s (N + 1)}{5.22 \times 10^{10} D_e \times s \times \theta_x} \text{ psi.}$$

donde:

f = factor de fricción (ft^2/in)

G = masa velocidad ($\text{lb/hr} \times \text{ft}^2$)

D_e = diámetro equivalente (in)

D_s = diámetro de la coraza interno (in.)

s = gravedad específica

$\theta_t = (\mu/\mu_w)^{0.25} \doteq 1$, en este caso

$$\Delta P_{s1} = \frac{(0.003)(21,200)^2 (0.333)(5)}{5.22 \times 10^{10} (0.123)(1)(1)} = \frac{(5 \times 10^{-3})(4.45 \times 10^8)}{64.2 \times 10^8}$$

$$\Delta P_{s1} = 3.45 \times 10^{-4} \text{ psi.}$$

2° Condensación:

$$R_e = 1068$$

de la fig. 29 del Kern, $f = 0.0033$

$$\Delta P_{s2} = \frac{(0.0033)(21,200)^2 (0.333)(5)}{5.22 \times 10^{10} (0.123)(1)(1)} = 3.5 \times 10^{-4} \text{ psi}$$

Subenfriamiento:

$$Re = 1182$$

de la fig. 29 del Kern, $f = 0.0031$

$$\Delta P_{s3} \doteq 3.46 \times 10^{-4} \text{ psi}$$

$$\Delta P_T = 0.00104 \text{ psi.}$$

1° Enfriamiento

(por el lado de los tubos)

Pare Re = 19,200 y tubos de $\frac{1}{2}$ in. DI, de la fig. 26 del Kern

$$f = 0.00023 \text{ ft}^2/\text{in}$$

$$P_{t1} = \frac{f \times G_t^2 \times L \times n}{5.22 \times 10^{10} (D_s) \theta_t} \text{ psi.}$$

donde:

n = número de pasos

D = diámetro del tubo = DI/tubo (in.)

L = longitud del tubo (ft.)

G_t = masa velocidad (lb/hr \times ft²)

$$s \left| \begin{array}{l} 626^\circ\text{F} \\ 10^\circ \text{ PAI} \end{array} \right. = 0.80 \text{ de la fig. 6 del Kern}$$

$$\theta_t = (\mu/\mu_w)^{0.25} \doteq 1, \text{ en este caso}$$

$$\Delta P_{t1} = \frac{(0.00023)(27,880)^2 (4)(1)}{(5.22 \times 10^{10})(0.0235)(0.8)} = \frac{(9.2 \times 10^{-4})(7.78 \times 10^8)}{5.22 \times 10^{10} (1.88 \times 10^{-2})}$$

$$P_{t1} = 7.28 \times 10^{-4} \text{ psi.}$$

De la fig. 27 del Kern, para $G = 27,800 \text{ lb/hr} \times \text{ft}^2$

$$\Omega = \frac{V^2}{2g} \left(\frac{625}{144} \right) = 0.008 \text{ psi}$$

$$P_r = \frac{4n}{s} (\Omega) = \frac{(4)(1)}{0.8} (0.0008) = 0.004 \text{ psi}$$

Condensación:

Para un $Re \doteq 19,200$

$$f = 0.00023$$

$$\Delta P_{t2} = \frac{(0.00023)(27,800)(4)(1)}{5.22 \times 0.0235 \times 0.9 \times 1} = 7.26 \times 10^{-4} \text{ psi.}$$

$$P_r \doteq 0.004 \text{ psi.}$$

Subenfriamiento:

$$Re = 490$$

$f = 0.001$, de la fig 26 del Kern.

$$\Delta P_{t3} = \frac{(0.001)(27,800)(4)(1)}{5.22 \times 10^{10} (0.0235)91} = 8.9 \times 10^{-8} \text{ psi.}$$

$$P_r \doteq 0.004 \text{ psi.}$$

$$\Delta P_t = 0.013456 \text{ psi.}$$

De los resultados anteriores, se comprueba que las caídas de max.-presión son muy pequeñas, y están dentro de los límites recomendados de 10 psi. para los tubos, y 2 psi., para el lado de la coraza.

IV.1.6. BARRILES DE ALMACENAMIENTO DE PRODUCTO

El producto que sale del condensador se recibe en barriles de lámina, de 200 litros de capacidad para su almacenamiento.

Se tienen cincuenta y cinco barriles que pueden almacenar hasta cinco días de producción, para su posterior venta.

IV.1.7. TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE COMBUSTIBLE

Como combustible se usará petróleo, el cual se tendrá en un tanque cilíndrico y cerrado de acero con una capacidad de 25 ft³. Las dimensiones se encuentran suponiendo una relación de altura igual a diámetro:

$$\begin{aligned}V &= 0.78 D^2 H \\25.0 \text{ ft}^3 &= 0.78 D^2 D \\D &= 3.18 \text{ ft.} \\H &= 3.18 \text{ ft.}\end{aligned}$$

IV.1.8 FOGON Y HORNO

El horno que servirá para el calentamiento del reactor servirá como soporte del mismo; será de ladrillo refractario de sílice para resistir altas temperaturas, será en forma circular con un diámetro interno de 2 ft. y el espesor de los ladrillos será de 6 in. y tendrá una altura de 2 ft. La entrada a el hogar será semicircular, y lo suficientemente grande para una fácil entrada de aire a los quemadores; estos serán de acero y estarán en forma de cruceta.

Tendrá una salida a la atmósfera, por una chimenea de acero para sacar los gases quemados de la combustión del petróleo.

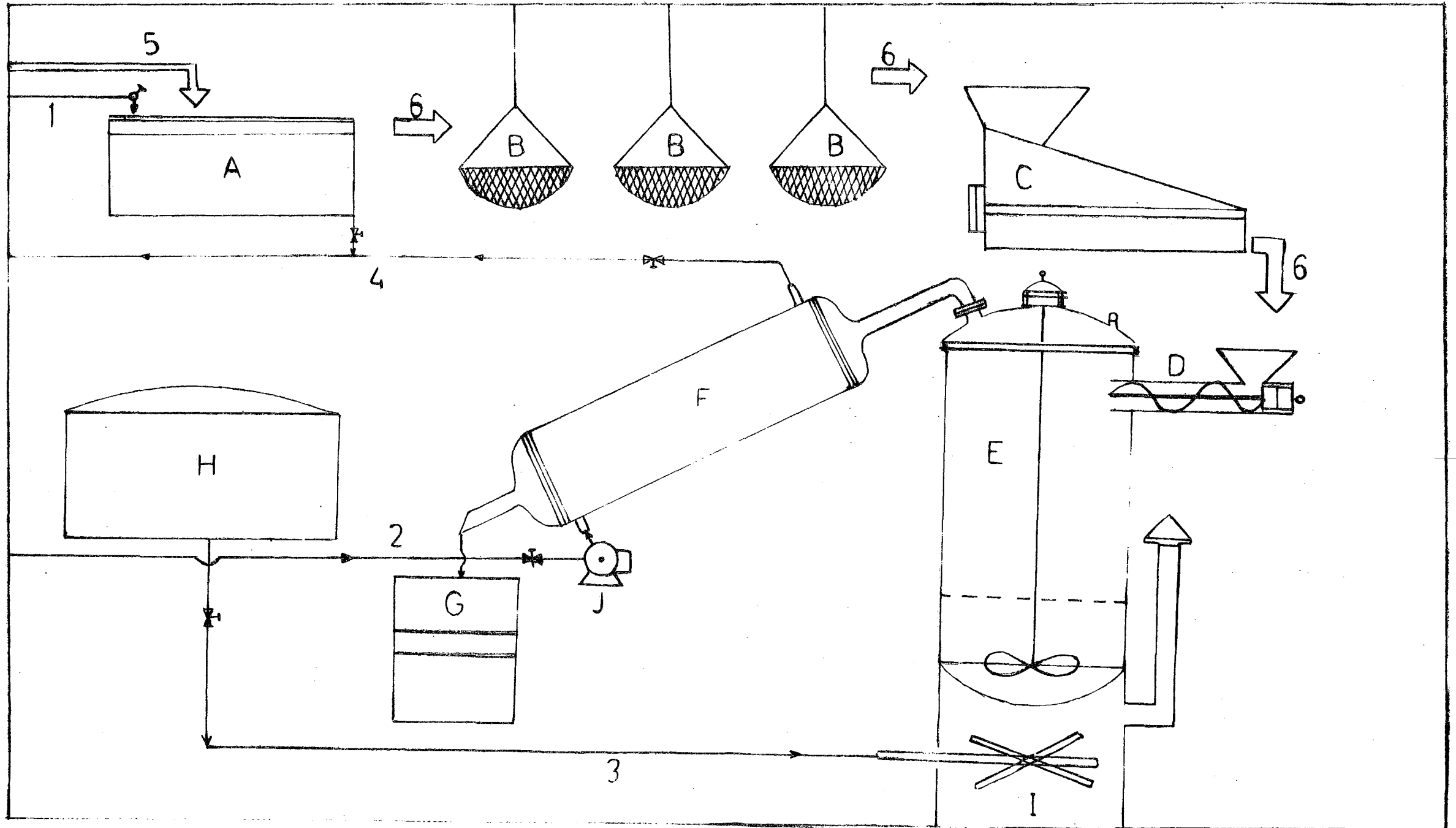
IV.2 DESCRIPCION DE LOS EQUIPOS DEL DIAGRAMA DE FLUJO

- A.- Pileta de lavado.
- B.- Canastillas de secado.
- C.- Triturador.
- D.- Transportador de tornillo.
- E.- Reactor de pirólisis.
- F.- Intercambiador de calor (para condensación de producto)
- G.- Barriles de almacenamiento de producto.
- H.- Tanque de almacenamiento de combustible.
- I.- Fogón y Horno.
- J.- Bomba del intercambiador de calor.

IV.2.1 DESCRIPCION DE LAS CORRIENTES PRINCIPALES

- 1.- Tubería de alimentación de la pileta de lavado.
- 2.- Tubería de alimentación del intercambiador de calor.
- 3.- Tubería de alimentación de combustible al quemador.
- 4.- Tubería de salida de agua del intercambiador de calor y de la pileta - de lavado.
- 5.- Transporte de materia prima al tanque lavador.
- 6.- Transporte manual del material plástico.

DIAGRAMA DE FLUJO



IV.3 BALANCE DE MATERIA

Capacidad de producción:	1.44×10^6 lb/año
Días laborables :	300 días /año
Turnos de trabajo:	2 turnos /día (turno de 8 hrs.)
Producción por turno:	5.5 barriles /turno
Capacidad de un barril:	7.1 ft^3 .

IV.4 BALANCE DE CALOR

La cantidad de calor promedio para descomponer los termoplásticos en vapor es:

$$Q_t = Q_{c1} + Q_f + Q_{c2} + Q_v + Q_{c3}$$

donde:

Q_{c1} , Q_{c2} , Q_{c3} : son los calores necesarios para elevar la temperatura de la substancia.

Q_f y Q_v : son los calores de fusión y vaporización respectivamente.

$$Q_{c1} = m C_p \Delta T \quad \text{De } T_b \rightarrow T_f$$

$$Q_{c1} = (315 \text{ lb/hr}) (0.6 \text{ Btu/lb} \times ^\circ\text{F}) (275 - 65) ^\circ\text{F} = 37,600$$

$$Q_{c1} = 37,600 \text{ Btu/hr}$$

$$Q_f = m \lambda_f \text{ a } T_f$$

$$Q_f = (315) \text{ lb/hr} (105) \text{ Btu/lb} = 33,000 \text{ Btu/hr}$$

$$Q_{c2} = m C_p \Delta T \quad \text{de } T_f \rightarrow T_c$$

$$Q_{c2} = (315) \text{ lb/hr} (0.54) \text{ Btu/lb} \times ^\circ\text{F} (293 - 275) ^\circ\text{F} = 3,050$$

$$Q_{c2} = 3,050 \text{ Btu/hr}$$

$$Q_v = m \lambda_v a T_v$$

$$Q_v = (315) \text{ lb/hr} (162) \text{ Btu/lb} = 51,030 \text{ Btu/hr}$$

$$Q_{c3} = m C_p \Delta T \text{ de } T_c \rightarrow T_s$$

$$Q_{c3} = (315) \text{ lb/hr} (0.58) \text{ Btu/lb} \times ^\circ\text{F} (626 - 293) = 60,080$$

$$Q_{c3} = 60,080 \text{ Btu/hr}$$

Por lo tanto: $Q_t = 242,650 \text{ Btu/hr}$

Si el contenido calorífico de el petróleo es aproximadamente de - 39,550 Btu/lit. El volumen de petróleo necesario para el "craqueo " de - los termoplásticos en una hora será:

$$V_p = \frac{184,760 \text{ Btu /hr}}{39,550 \text{ Btu/l}} = 4.35 \text{ l/hr} = 9.7 \text{ lb/hr}$$

C A P I T U L O V

COSTO DEL EQUIPO DE PROCESO (L. A. B.)

V.1 COSTO TOTAL DE INVERSION FIJA.

El costo del equipo esta estimado de las gráficas de precios de equipos de los libros de Cecil H. Chilton y Vilbrant & Drynen (14) (15) y por cotizaciones directas. Extrapolando con el indice de Marshall- Stevens y el del Engineering New record respectivamente.

$$\text{Costo del equipo actual} = \text{Costo antiguo} \frac{\text{Indice actual}}{\text{Indice antiguo}}$$

Descripción de equipo:	Costo (\$)
A.- Pileta de lavado (46 ft ³)	2,000.00
B.- Tres canastillas de secado	450.00
C.- Triturador.	2,000.00
D.- Transportador de tornillo (315 lb/hr)	1,145.50
E.- Reactor de pirólisis (9.52 ft ³)	26,600.00
F.- Intercambiador de calor (A _{tc} = 19.38 ft ²)	14,200.00
G.- 55 barriles de almacenamiento (200 l/bbr)	8,250.00
H.- Tanque de almacenamiento de petróleo (25.0 ft ³)	8,000.00
I.- Fogón y Horno	300.00
J.- Bomba del intercambiador de calor (1 Hp)	<u>3,630.00</u>
Costo total del Equipo de proceso =	66,575.50

Si el costo del equipo de proceso es A, efectuando porcentajes para --

estimar el costo de inversión fija:

		Costo (\$)
Costo de instalación (de fábrica)	10% A	6,657.55
Tubería	1% A	665.75
Instrumentación	6% A	4,000.00
Edificio		10,000.00
Equipo de oficina y transporte	2% A	1,331.50
Terreno		15,000.00
Servicios:		
Instalación de agua	2.5% A	1,664.40
Instalación de energía eléctrica	2.5% A	1,664.40
Costo físico de la Planta = B =		<u>15,983.60</u>

		Costo (\$)
Costo físico de la planta = B =		15,983.60
+		
Costo de Ingeniería (5%B) =		2,397.00
Costo Directo = C		<u>18,380.60</u>
+		
Ganancia del Contratista e imprevistos (10% C) =		1,838.06
		<u>20,218.66</u>
Costo de Inversión =		20,218.66
+		
Costo total del equipo de proceso =		66,575.50
		<u>88,794.16</u>
Costo total de Inversión fija =		88,794.16

V.2 COSTO DE PRODUCCION

Materia Prima:	Costo unitario	Producción anual	Costo total (\$ /año)
Desperdicios de Termoplásticos	0.14 \$/lb	1,515,000 lb	212,100.00
Servicios:			
Combustible	0.44 \$/lb	64,800 lb	28,500.00
Agua	1.8×10^{-5} \$/lb	25,440 lb	450.00
Electricidad	0.2 \$/ Kw -hr	7,500 Kw-hr	1,500.00
Supervisión:			
2 Jefes de Producción	4,000 \$/mes		96,000.00
Mano de Obra:			
2 obreros /turno	1,500 \$/mes		72,000.00
Artículos de planta	600 \$/mes		600.00
Depreciación:			
Edificio (10% anual)			1,000.00
Terreno (10% anual)			1,500.00
Equipo (10% anual)			6,657.55
Mantenimiento (2% de La Inversión fija)			404.40
			<hr/>
	Costo de Producción =		420,111.95

V.3 ESTADO DE PERDIDAS Y GANANCIAS

Costo por unidad de producto = 0.75 \$/lb
con una producción de 1,440,000 lb/año

	Costo (\$ /año)
Ventas Brutas	1,080,000.00
- devoluciones y descuentos (5% V.B)	54,000.00
Ventas Netas	<u>1,026,000.00</u>
- Costo de Producción	<u>420,111.95</u>
Ganancia bruta (antes de impuestos)	605,888.05
- gastos generales	<u>201,111.19</u>
Ganancia neta (antes de impuestos)	404,776.86
- Impuestos (50% de la Ganancia neta)	202,388.44
Ganancia líquida (despues de impuestos)	<u>202,388.44</u>

GASTOS GENERALES

	Costo (\$ /año)
Gastos de Administración (5% de V. N.)	51,500.00
Gastos de Arranque (1 mes de Producción)	42,011.19
Gastos de Venta (10% de V.N.)	102,600.00
Gastos de financiamiento (prestamo de 250,000, con un interes del 10% anual	25,000.00
Gastos Generales =	<u>201,111.19</u>

CAPITAL DE TRABAJO

	Costo (\$/año)
Efectivo (1 mes del costo de producción)	42,011.19

Inventario de Mat. Prima (1 mes del costo de producción)	42,011.19
Inventario de Mat. en Proceso	360.00
Inventario de Producto Terminado (1 mes del costo de producción	42.011.19
Inventario de refacciones y partes (1% de Inversión fija)	887.94
Capital de Trabajo =	<u>127,281.51</u>

Costo total anual = .Gastos de Producción + Gastos Generales

$$C_T = 621,223.14 \text{ \$ /año}$$

V.4 RENTABILIDAD

$$\text{Rentabilidad} = \frac{\text{Ganancia Líquida}}{\text{Cap. de Trabajo} + \text{Costo Total}}$$
$$R = \frac{202,388.05 \times 100}{127,281.51 + 621,223.14} = \frac{20,238,844}{748,504.65}$$

$$R = 25 \%$$

C A P I T U L O VI

CONCLUSIONES

1.- La degradación térmica de los termoplásticos, es posible llevarla a cabo tanto en escala de laboratorio como en escala industrial.

2.- Se comprobó experimentalmente que este proceso se puede efectuar con desperdicios de los termoplásticos.

3.- Se obtuvieron un total de 25 usos que se pueden dar a los diferentes subproductos.

4.- Los productos obtenidos de esta degradación son de buena calidad para las aplicaciones propuestas tanto sólidos como líquidos, tales como: La cera para pisos, cera automotiva, lubricantes, combustibles, etc.

5.- Los datos del análisis de cromatografía de gases de los productos de la degradación indicaron una gran cantidad de sustancias mezcladas por lo que se abandonó la idea de separar compuestos puros.

6.- Los resultados del espectro de masa, analizados con un método de la ASTM, dan las proporciones relativas de olefinas, parafinas, etc. en las muestras destiladas de polietileno y polipropileno.

7.- Las condiciones de trabajo necesarias para la degradación no presentan dificultades serias ni riesgos de consideración.

8.- El producto líquido o sólido es posible obtenerlo con una destilación fraccionada para obtener el producto líquido.

9.- El interés de estos resultados es mayor debido a la gran importancia que hoy en día se ha dado a los termoplásticos además de que en México no se han industrializado estos desperdicios y sobre todo que es una manera fácil de obtener diversos productos de excelentes cualidades y de gran consumo.

10.- Del análisis técnico y económico, se observa que es costeable este proceso en planta piloto por lo que es conveniente instalarla en México.

C A P I T U L O V I I

BIBLIOGRAFIA

Libros y Revistas de Consulta:

- 1.- E.M. Fettes, Chemical Reactions of Polymers, Vol 19 of High Polymers - Series, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons (1965).
- 2.- Grassie Norman, Chemistry of Hig Polymer Degradation Process.
Ed. Butterwipits Scientific Publications, London (1956).
- 3.- N. Grassie and H. W. Melville, Proc. Roy. Soc. (London),
Ser. A 199, 1, 14, 24, 39 (1949).
- 4.- Ray H. Boundy & Raymond F. Bayer, Styrene (2^a tomo)
Ed. Hafner Publishing Co. (1952).
- 5.- Encyclopedia of Polimer Science and Technology (Vol 4)
Ed. Interscience Publisher a division of John Wiley & Sons (1966).
- 6.- Fred W. Billmeyer, Textbook of Polimer Science
Ed. Wiley Interscience, 2^a Edición (1957).
- 7.- Samuel Glasstone, tratado de Química Física
Ed. Aguilar, 2^a Edición (1966).
- 8.- R. M. Silverstein & G. C. Bassler, Spectrometric Identification of Or-
ganic Compounds
Ed. John Wiley Int. (1963)
- 9.- D. G. Jordan, Chemical Pilot Plant

Ed. Interscience Chemical Engineering and Technology Library (1955)

10.- D. Q. Kern, Process Heat Transfer

Ed. International Student Edition (1950)

11.- Jhon H. Perry, Chemical Engineering Handbook

Ed. Mc. Graw - Hill, 4^a Edición (1963).

12.- William H. Walker & Warren K. Lewis, Principles of Chemical Engineering

Ed. Mc. Graw - Hill (1937).

13.- J. Brandrup & E. H. Immerget, Polymer Handbook

Ed. Wiley Interscience. (1965).

14.-Cecil H. Chilton, Cost Engineering in the process industries

Ed. Mc. Graw- Hill, 2^a Edición (1960)

15.-Frank C. Vilbrant & Charles E. Dryden, Ingeniería Química del Diseño - de Plantas Industriales.

Ed. Grijalbo, 4^a Edición (1959)

16.- XII Convención Nacional del IMIQ en Monterrey N. L.

" Reactor para la degradación térmica del Polietileno "

presentado por: IQ. Manuel Sanchez Rubio y IQ. Julio L. Hidalgo (1972)

17.- A. S. T. M. Designation: D 2424 - 65T, de 1965

" Tentative Method of Test for HYDROCARBON TYPES IN PROPYLENE POLYMER BY-
MASS SPECTROMETRY. "