

34
20



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

" ZARAGOZA "

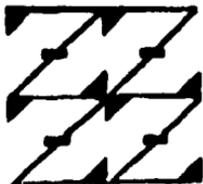
FALLA DE ORIGEN

**SIMULACION DE LA ETAPA DE REACCION
DEL PROCESO FIBRAS POLIESTER**

T E S I S
Que para obtener el Título de :
INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a n :
**EDUARDO RAMIREZ ROMERO
MARIA ANGELICA RASCON RAMIREZ**

Asesor: Ing. Roberto Mendoza Serna



**LO HUMANO
EJE
DE NUESTRA REFLEXION**

México D. F.

1995



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Gracias Señor,

Por mis brazos perfectos,
cuando hay tantos mutilados.

Por mis ojos perfectos
cuando hay tantos sin luz.

Por mis manos que trabajan,
cuando tantos mendigan.

Por tener un hogar para regresar,
cuando hay gente que no tiene a donde ir.

Por sonreír,
cuando tantos lloran.

Por amar,
cuando tantos odian.

Por soñar,
cuando hay tantos que se revelan en pesadillas.

Por vivir,
cuando hay tantos que mueren ansiosos de morir.

SOBRE TODO, TENER ACO QUE
PEDIRTE Y TANTO QUE
AGRADECERTE.

A Nuestros Padres y Familia,

Por que gracias a su apoyo
y consejos hemos logrado a realizar
una de nuestras más grandes metas,
la cual constituye
la herencia más valiosa
que pudieramos recibir.

A Nuestro Asesor y Sindical,

Como un testimonio de nuestro
agradecimiento por sus valiosos y
oportunos comentarios, buscamos
siempre la excelencia.

A Margarita y César,

Por todo su apoyo y ayuda en
la realización de este trabajo.

A Miguel,

Por su comprensión y aportación
para que este trabajo pudiera
concluirse.

Y sobre todo, Gracias a Dios

Por permitirnos encontrarnos
en esta vida y luchar juntos
para alcanzar todas y cada una
de nuestras metas.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
Z A R A G O Z A

TESIS

**SIMULACION DE LA ETAPA DE REACCION DEL PROCESO
FIBRAS POLIESTER**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N

Eduardo Ramírez Romero

María Angélica Rascón Ramírez

ASESOR: Ing. Roberto Mendoza Serna

MEXICO, D. F.

1995

INDICE

INTRODUCCION	1
FIBRAS SINTETICAS	4

CAPITULO I RUTAS TECNOLOGICAS PARA PRODUCIR PET

1.1 Análisis general de las rutas para producir PET grado ingeniería	11
---	-----------

CAPITULO II ESTUDIO DE MERCADO

2.1 Estimación de la Demanda Nacional	16
2.2 Estimación de la Demanda Internacional	19
2.3 Materias Primas	23
2.4 Principales Productores Nacionales	24
2.5 Principales Productores Extranjeros	24
2.6 Productos Sustitutos	24
2.7 Comparación entre los procesos para producir PET	25

CAPITULO III PROCESO DMT-EG

3.1 Descripción del proceso para obtener PET a partir de DMT y etilenglicol	29
3.2 Diagrama de Bloques del Proceso	32

**CAPITULO IV
FUNDAMENTO TEORICO**

4.1 Introducción a los Reactores Químicos Homogéneos	35
4.2 Reactores Tipo	41
4.2.1 Reactor de Tanque Agitado Continuo (RTAC)	41
4.2.2 Reactor de Tanque Agitado Continuo en Cascada (RTACC)	45

**CAPITULO V
CINETICA DE TRANSESTERIFICACION**

5.1 Cinética de la Reacción de Transesterificación	47
5.2 Relaciones Cinéticas de la Etapa de Transesterificación	50

**CAPITULO VI
SIMULADOR**

6.1 Presentación del Simulador y Manual de Usuario	55
6.2 Diagrama de flujo y Ejecución del Simulador	59
6.3 Listado del Programa	67

ANALISIS DE RESULTADOS	72
CONCLUSIONES	85
SUGERENCIAS	86
BIBLIOGRAFIA	87

I N T R O D U C C I O N

Las principales características de la producción y consumo de fibras observadas en el mercado son las siguientes: en el consumo de fibras predominan las fibras químicas con el 63.3 %, el algodón con 35.7 % y la lana con 1 %; el consumo de fibras químicas ha registrado un aumento del 3.9 % en este año, el algodón ha disminuido en 2.5 % y la lana en 18.4 %. Las fibras poliéster, junto con las acrílicas y las de poliamida, constituyen las fibras sintéticas más importantes en la industria textil (19). El poliéster (tereftalato de polietileno) es el polímero con el mayor número de aplicaciones, este ha tomado el papel principal en el campo de las fibras sintéticas. Un 40 % de la demanda mundial de fibras es satisfecha por el poliéster (19).

Dentro de las bondades de las fibras poliéster podemos encontrar que son fibras de fácil cuidado, poseen excelente resistencia al arrugamiento, tienen estabilidad a lavados repetidos fuera de los común, pueden termofijarse para impartirles control de encogimiento y deformación de la tela y también marcárseles pliegues permanentes. Las fibras poliéster no sufren daño por la luz del sol ni por el medio ambiente y no son atacadas por la polilla ni el moho. Cuando los colorantes y los acabados se seleccionan y aplican en forma apropiada, las telas poseen un bajo grado de combustibilidad.

Puesto que el poliéster puede producirse en hilo y multifilamento, es posible emplearlo en muchos usos, como camisas para hombre, trajes, vestidos de mujer, blusas, ropa interior de mujer y cortinas. El poliéster no se apelmaza, es ligero en peso, es confortable y no causa alergias. Por todo lo anterior, se puede apreciar la importancia que el poliéster tiene actualmente, justificando el presente trabajo.

Por otro lado, los recientes avances en la obtención y purificación del ácido tereftálico (TPA), han hecho posible que la ruta TPA sea la ruta preferida para manufacturar PET. Sin embargo, de acuerdo a un análisis efectuado se determinó que la vía dimetiltereftalato (DMT), de acuerdo a la demanda proyectada es el proceso más viable para la obtención del PET en México, tomando lo anterior como base para el presente trabajo.

Los avances tecnológicos en la manufactura del PET han estado estrechamente ligados con los estudios fundamentados en aspectos de síntesis, estructura, propiedades y aplicaciones. Por otro lado, la modelación y técnicas de simulación han sido aplicadas en estudios de reactores, y en la industria del PET. Sin embargo, los esfuerzos de la modelación matemática de significancia real dentro de la industria del PET han aparecido principalmente en la década de los 80's.

El objetivo del presente trabajo es el desarrollo de un simulador para la etapa de transesterificación del proceso de obtención de fibras poliéster a partir de Dimetiltereftalato y Etilenglicol como materias primas. Se pretende que con el simulador el usuario aprenda a manipular las variables del proceso involucradas para su aplicación posterior en campo.

Para alcanzar el objetivo primeramente se dará una definición de polímeros, clasificación e importancia en la industria actual; posteriormente se introducirá en el campo de las fibras poliéster planteando las rutas tecnológicas de obtención existentes para posteriormente en base a un análisis económico elegir la ruta de estudio. Se continuará con una descripción más detallada del proceso seleccionado particularizando el estudio en la reacción de transesterificación. Un breve marco teórico de los reactores utilizados en esta reacción, así como las relaciones cinéticas de la misma serán el preámbulo para el desarrollo del simulador. Finalmente, se presentará el programa desarrollado, un manual de usuario, los resultados obtenidos y su comparación con datos de la literatura.

FIBRAS SINTÉTICAS

POLÍMEROS

El vocablo polímero significa una molécula constituida por la repetición de una unidad simple el "mero" ó monómero. El estudio de cualquier materia tan vasta y compleja como lo es la de los polímeros, se simplifica clasificando en categorías. Al hablar acerca de los polímeros como un tópico especial se están estableciendo ya categorías de bajo peso molecular o de alto peso molecular. Algunas clasificaciones de utilidad son:

1. *ESTRUCTURA*. Nos podemos preguntar si el polímero consiste de una masa separable de moléculas individuales o de una red macroscópica. También, si es ramificado o lineal, si es una sucesión de unidades orientadas al azar, o si tiene una orientación espacial preferente.

2. *ESTADO FISICO*. Las moléculas de los polímeros pueden ser parcialmente cristalinas o estar en completo desorden. Este último puede ser de naturaleza vitrea quebradiza, o puede estar fundido con las características de viscosidad de un líquido o con la elasticidad que se asocia con un sólido semejante al hule. Veremos que las diferencias dependen de la temperatura, del peso molecular y de la estructura química.

3. *LA QUIMICA*. También se pueden usar la composición elemental de un polímero, los grupos funcionales presentes (éter, éster, oxhidrilo, etc), o el método de síntesis (propagación de cadenas, transesterificación, abertura de anillos, etc), como medio para clasificar los polímeros. La persona o empresa que intente explotar una materia prima o un proceso especial, podría utilizar con provecho tal punto de vista.

4. USO FINAL. Como ya se mencionó, las diferentes industrias que consumen polímeros tienen la tendencia de considerar un material nuevo: como un adhesivo, una fibra, un hule, un plástico o un recubrimiento, aún cuando ese material pueda adaptarse a todas esas aplicaciones.

El cambio de los polímeros naturales a los naturales modificados y de estos a los completamente sintéticos, aún se está efectuando en la industria de las fibras. La celulosa regenerada (Rayón) y el acetato de celulosa se introdujeron casi al empezar este siglo y el Nylon fué la única fibra sintética que se produjo a escala industrial antes de la Segunda Guerra Mundial. En la década de 1968-1978, la producción de algodón y de lana, disminuyó, mientras que floreció la producción de fibras poliéster y de Nylon. Durante el mismo periodo, también el rayón y el acetato de celulosa disminuyeron en importancia. Los problemas de contaminación inherentes a la manufactura del rayón, originaron que algunas plantas cerraran en los años 70. Un factor que favorece a las fibras sintéticas, es la tendencia de la moda hacia tela y prendas de "fácil cuidado". Para competir en esta base, el algodón y la lana requieren tratamiento químico. En años recientes, las fibras sintéticas también tienen una ventaja de precio, debida en parte a los costos de mano de obra. El algodón y la lana comparados con las fibras sintéticas, son "intensivos en mano de obra" (31).

FIBRAS POLIESTER

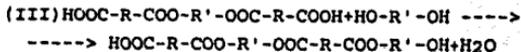
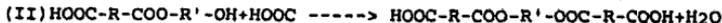
Estas fibras, junto con las acrílicas y las de poliamida, constituyen las fibras sintéticas más importantes de la industria textil.

El material base, los poliésteres, son químicos policondensados termoplásticos lineales formados a partir de un ácido carboxílico y un dialcohol. En estos productos, los grupos éster están incorporados en las cadenas macromoleculares; en cambio, los ésteres de la celulosa no se consideran como poliésteres, ya que en ellos los grupos éster se encuentran en las cadenas laterales.

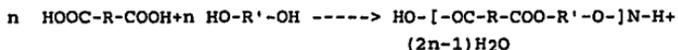
El mecanismo del proceso de formación de un poliéster lineal consiste en la condensación reiterativa de los monómeros bifuncionales. La etapa primera de esterificación puede formularse así:



El éster formado en esta primera etapa contiene todavía grupos hidroxilos y carboxilo terminales libres, que pueden reaccionar con nuevas moléculas de diácido y dialcohol, respectivamente:



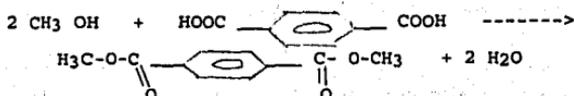
El éster formado en la etapa (III) sigue conteniendo grupos carboxilos e hidroxilos esterificables. El proceso de condensación puede, pues, proseguir hasta que se consuma totalmente el monómero presente en menor cantidad. El proceso global puede formularse:



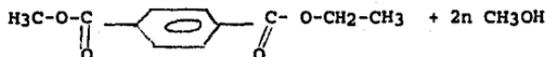
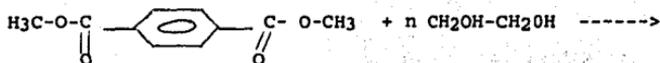
La cantidad de agua separada (determinable por análisis) es una medida de la cuantía de la polireacción; por ejemplo, cuando el grado de policondensación alcance el valor de $n=500$, el número de moles de agua formada por mol de poliéster será de 999. Estas reacciones de esterificación son reacciones en equilibrio, de modo que para conseguir altos grados de condensación es necesario eliminar del sistema reaccionante el agua que acompaña a la formación de poliéster, a fin de que el equilibrio se desplace hacia el lado de los condensados macromoleculares.

Los poliésteres lineales fueron obtenidos por primera vez por Carothers en 1932 a partir de ácidos carboxílicos alifáticos y dioles, resultando productos de escasa aplicación técnica, pues por su bajo punto de fusión e hidrofilia eran fácilmente saponificables. Whinfield y Dickson (1941-1946) encontraron que las propiedades técnicas de estos poliésteres lineales mejoraban la incorporación en las cadenas moléculares de anillos bencénicos; resultaban así productos con alto punto de fusión e hidrofilia, y que presentaban la suficiente cristalinidad para poder ser usados en la fabricación de fibras textiles (31).

Los principales poliésteres lineales para fines textiles son los politereftalatos, que se obtienen por transesterificación y condensación del dimetiléster del ácido tereftálico con dietilenglicol. No se parte directamente del ácido tereftálico, pues por su insolubilidad resulta difícil la esterificación con glicol. Se obtiene primero el dimetiléster tereftálico:



y luego se efectúa la transesterificación con exceso de glicol, a 190-200 °C, en presencia de catalizadores como óxido de plomo o de magnesio:



Se separa el metanol formado por destilación, se pasa a una fase de prepolymerización, posterior a esta se realiza una polimerización y por los bajos pesos moleculares obtenidos se requiere de una polimerización en fase fundida obteniéndose así el poliéster para efectuar la hilatura por extrusión. Los hilos son sometidos a un estirado en frío a seis-diez veces su longitud para aumentar su solidez y luego a una termofijación con objeto de eliminar las tensiones producidas en la hilatura y estiraje y evitar así la contracción posterior de la fibra.

Estas fibras de polietilentereftalato son del tipo terylene, al cual pertenecen también las diversas fibras textiles conocidas bajo las designaciones comerciales de Diolen, Trevira, Dacron, Fortel, Teteron, Terital, Wistel, Tergal, Terlenka, Enkalene, Teriber y otras más.

Las nuevas fibras germano-americanas del tipo Vestan o Kodel tienen una constitución distinta. Están formadas por policondensación de ácido tereftálico y ciclohexanodimetiol.

Muy semejantes a estas fibras de polidimetilciclohexanotereftalato son los tipos especiales Diolen DLL y Trevira WA.

La distinta constitución química lleva consigo el que ambos tipos de fibras de poliéster tengan propiedades y comportamientos distintos.

Tabla 1.
Características de las fibras de politereftalato

	Tipo Terylene	Tipo Vestan-kodel
Resistencia (gen/din)	3.5-5.5	2.5-3.5
Alargamiento de rotura (%)	20-40	13-25
Absorción de humedad (%)	0.4-0.6	0.2
Zona de fusión (°C)	253-256	290-295

Con los métodos corrientes de caracterización de fibras es difícil poder diferenciar las fibras del grupo Terylene de las del grupo Vestan. Esto se logra, sin embargo, con una mezcla hirviente de butanol e hidracina (9:1), en la que se disuelven las fibras del tipo Terylene y no las de Vestan-Kodel; éstas son solubles en una mezcla de fenol y tetracloroetano (3:2) a 100 °C.

Las fibras poliéster son elásticas y muy resistentes a la tracción y a la fricción, acercándose a los valores mecánicos de las fibras de poliamida. Son muy estables a la luz, a los ácidos, oxidantes y disolventes, pero no demasiado ante las bases, las cuales, concentradas y en caliente, actúan saponificando el poliéster. Absorben menos humedad que las fibras acrílicas y poliamídicas, pero algo más que las vinílicas y olefinicas. Son además, fáciles de lavar y secan rápidamente.

Las fibras de poliéster se pueden emplear solas para confección de tejidos y géneros de punto, y también en mezclas con 35-45 % de lana para vestidos, trajes, pantalones, abrigos, etc., o con 25-50 % de algodón para tejidos ligeros como blusas, ropa interior, camisones, gabardinas, etc.

C A P I T U L O I
RUTAS TECNOLOGICAS PARA PRODUCIR PET

1.1

ANALISIS GENERAL DE LAS RUTAS PARA PRODUCIR PET GRADO INGENIERIA

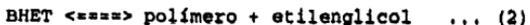
Tal como se muestra en la Figura 2.1, las alternativas de procesamiento existentes difieren solamente en la primera etapa, en la que se produce el intermediario bis(2-hidroxietil)-tereftalato (BHET). A partir de esta etapa las operaciones necesarias para obtener el polímero final son: prepolimerización, polimerización, separación de solvente y/o subproducto, terminado del polímero y formulación (22).

En el primer caso la primera etapa es la reacción de transesterificación:



Para desplazar el equilibrio a la derecha, la reacción se lleva a cabo bajo condiciones que volatilicen el metanol y que pueda eliminarse fácilmente de los reactores de transesterificación. Se emplea usualmente presión atmosférica y una temperatura que va de 170 °C al inicio de la reacción, a cerca de 230 °C al final de la misma.

La reacción de prepolimerización se conduce normalmente a presiones menores a la atmosférica, hasta alcanzar 1 mmHg, con temperaturas que van de 230 °C a 285 °C.



El etilenglicol formado se elimina como vapor conforme avanza la reacción. El peso molecular obtenido en este paso es de aproximadamente 6,000.

La polimerización final usualmente se hace a menos de 1 mmHg y a 285 °C, el polímero obtenido tiene un peso molecular de 18,000 (para aplicaciones textiles o película).

En el segundo caso la reacción inicial es una reacción de esterificación.



Nuevamente la reacción se efectúa bajo condiciones que permiten desplazar el equilibrio a la derecha, volatilizar y eliminar el agua producida; la presión es usualmente de 4.5 Kg/cm² a una temperatura de 232 °C.

Finalmente el proceso que utiliza la ruta de ácido tereftálico (TPA) y óxido de etileno involucra la reacción:



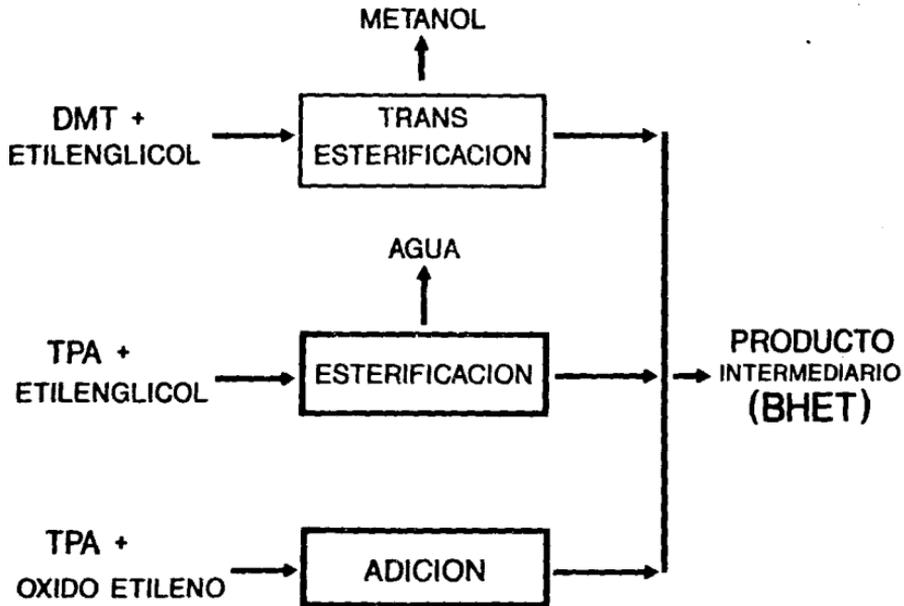
Que se efectúa en un medio orgánico (usualmente benceno), y utiliza una amina como catalizador (trietanol amina), a una temperatura de 116 °C y presiones superiores a la atmosférica (16 Kg/cm²). Esta reacción es seguida por la reacción de policondensación:

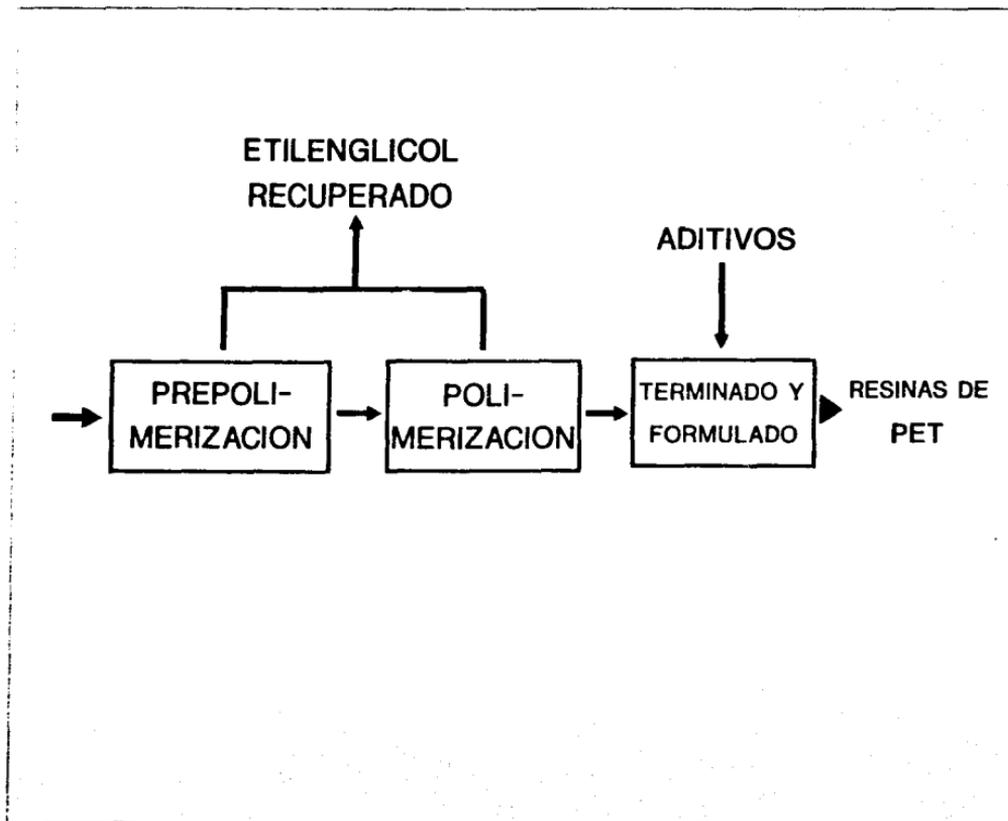


Y ocurre a una presión cercana a la atmosférica y una temperatura de 250 °C. La polimerización y demás etapas subsecuentes son similares a las de las rutas anteriores. Esta última ruta ha tenido, hasta ahora una aplicación limitada a escala comercial.

Dado que los procesos de mayor importancia comercial (base DMT y TPA) presentan una complejidad tecnológica similar dando como resultado un producto de características similares, el criterio de selección del proceso es el económico.

FIG. 2.1 RUTAS ALTERNATIVAS EN LA OBTENCION DE PET





C A P I T U L O I I
E S T U D I O D E M E R C A D O

2.1 ESTIMACION DE LA DEMANDA NACIONAL.

2.1.1 Fibras Cortas.

El poliéster fibra corta es la fibra de elección para mezclas con fibras naturales (lana y algodón) además de artificiales y sintéticas. Debido a la alta demanda entró en operación una ampliación de 24,000 tons. a partir de 1987. Realizando estimaciones del consumo aparente hasta el año 2000 se determina que existe un crecimiento en el consumo del 3.4 % anual (Fig. 1.1).

El consumo nacional aparente para el año 2000 se estima alcance las 152,000 tons. La capacidad instalada es de 131,460 tons (16).

2.1.2 Filamento Textil.

La fibra poliéster es, actualmente la que presenta mayor demanda de toda la variedad de poliésteres existentes gracias a la gran diversidad de usos finales, abarcando la industria del vestido y la confección de línea blanca, tapicería, etc. En la Fig. 1.2 se aprecian grandes variaciones en el consumo aparente del producto a nivel nacional. El consumo nacional aparente proyectado para el año 2000 será de 54,100 tons. El crecimiento de la capacidad instalada en el año de 1992 es de 7.7 % considerando que en años anteriores el filamento tenía decrementos en sus porcentajes de consumo (16).

POLIESTER FIBRA CORTA

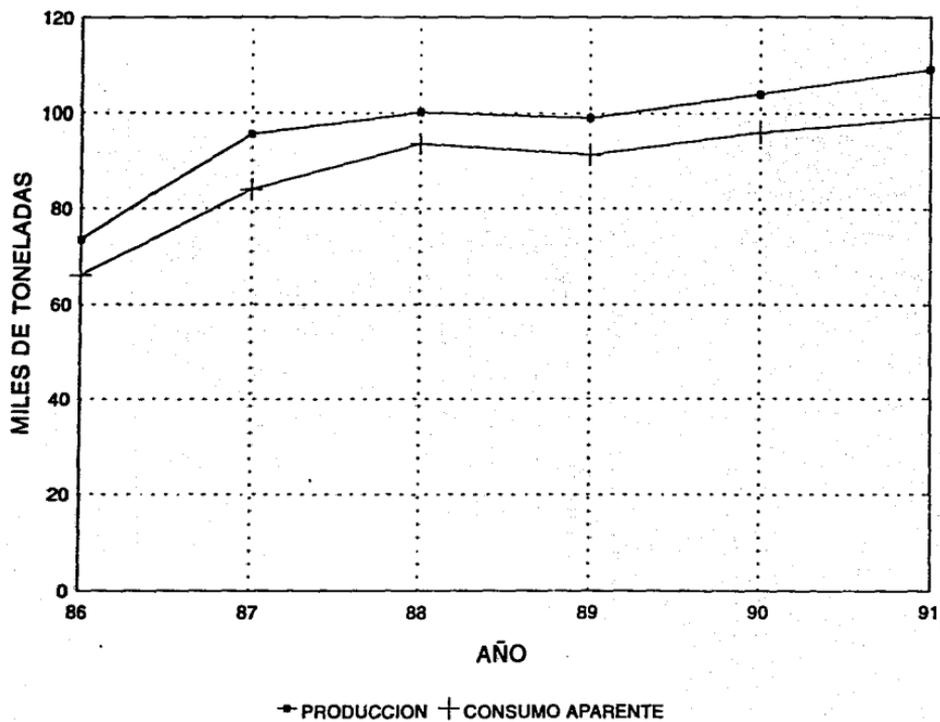
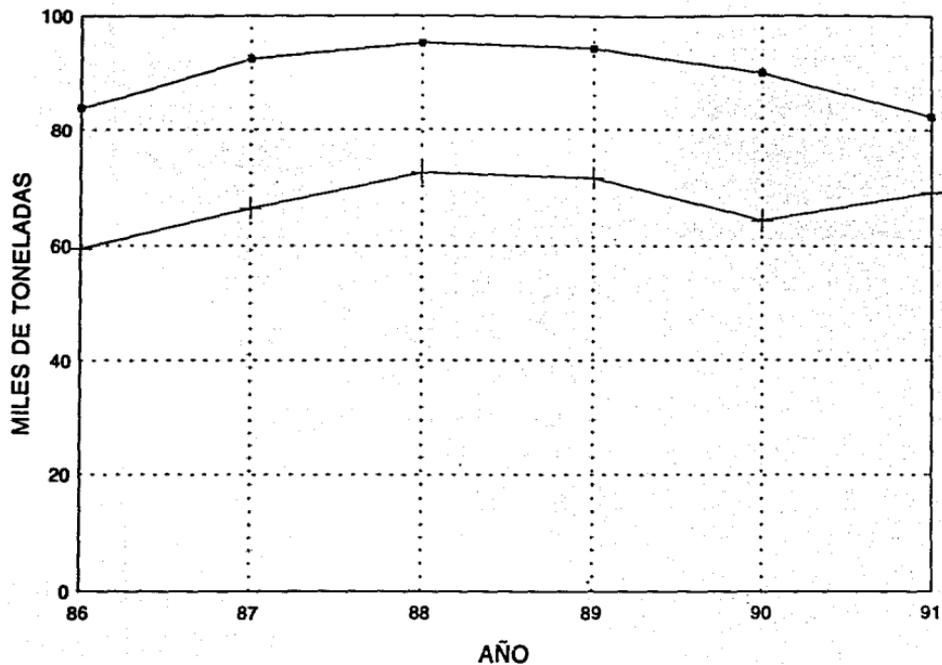


FIG. 1.1

POLIESTER FILAMENTO TEXTIL



■ PRODUCCION + CONSUMO APARENTE

FIG. 1.2

2.1.3 Filamento Industrial.

Un aumento importante en los últimos años del consumo aparente es ocasionado por el aumento de la demanda en el mercado de Estados Unidos y Colombia. Sus principales usos es en lonas plastizadas, filtros, cinturones de seguridad, hilos, etc. El consumo nacional aparente para el año 2000 es de 12,888 tons. La capacidad instalada en el año de 1994 es de 10,000. Se observa un crecimiento anual del 14.3 % en la capacidad instalada (16) (Fig. 1.3).

2.2 ESTIMACION DE LA DEMANDA INTERNACIONAL.

El consumo de fibras en Norteamérica ha tenido un crecimiento sostenidos hasta 1992, de esta fecha en adelante se espera un aumento en el consumo (Fig. 1.4). Esta demanda será cubierta por empresas estadounidenses, siendo un ejemplo la nueva planta Pralca MEG, en Venezuela, con una capacidad de 86,000 tons. Un porcentaje substancial de la producción será destinada a la exportación, reduciendo la participación en el mercado de otros países (17).

En el oeste Europeo, al igual que en Norteamérica existirá un aumento en el consumo de fibras poliéster cubierto principalmente por países del este Asiático (Japón, Korea, Taiwan y China) (Fig. 1.5).

POLIESTER FILAMENTO INDUSTRIAL

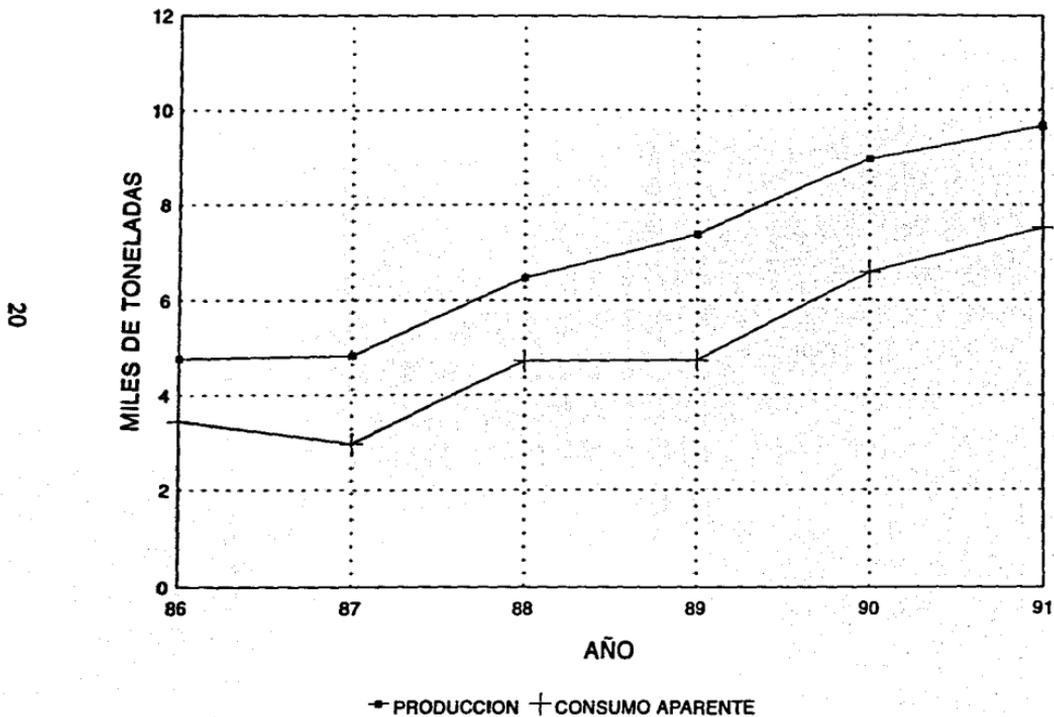


FIG. 1.3

DEMANDA EN NORTE AMERICA (1990-1997)

21

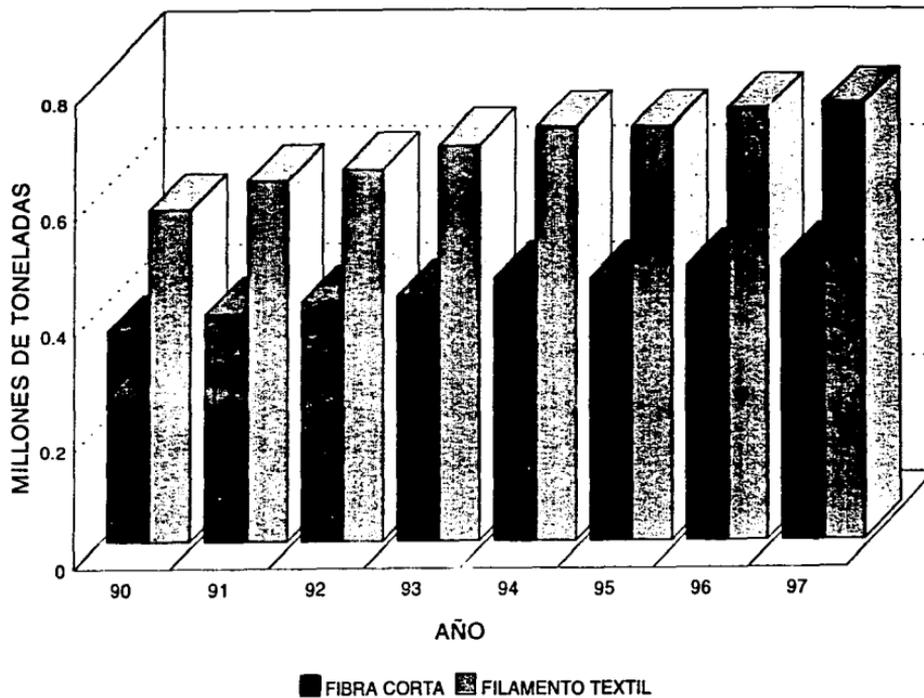


FIG. 1.4

DEMANDA OESTE DE EUROPA (1990-1997)

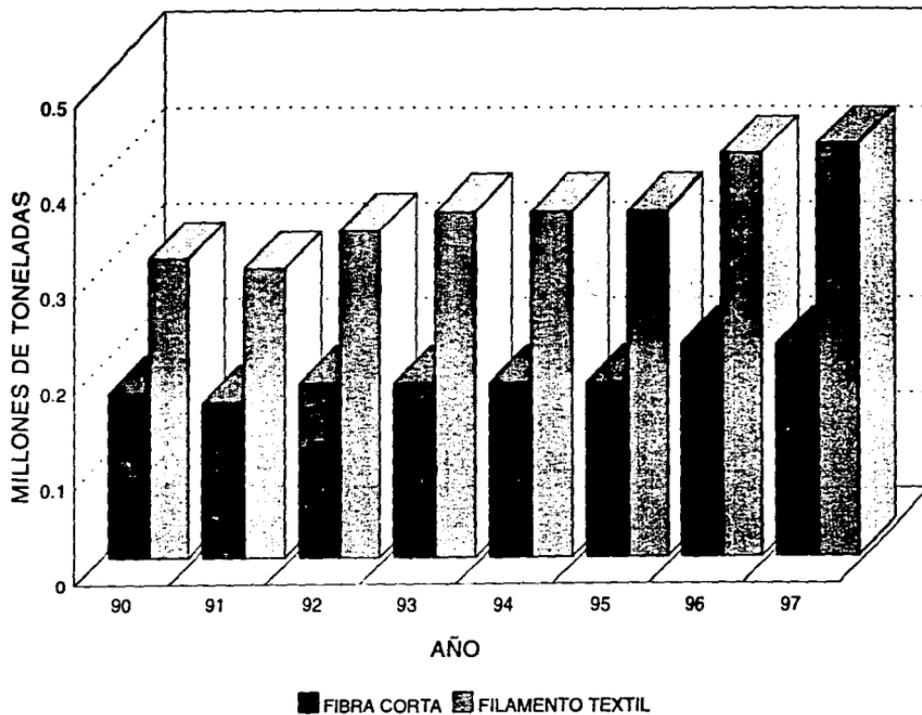


FIG. 1.5

2.3 MATERIAS PRIMAS.

2.3.1 Etilenglicol: existen cuatro compañías con permiso petroquímico para producir etilenglicol en México:

a) Glicoles Mexicanos S.A. de C.V., con una capacidad instalada de 100,000 TPA, localizada en San Cosme Xal., Tlaxcala.

b) Industrias Derivadas de Etileno, S.A., con una capacidad instalada de 68,500 TPA, localizada en Puebla, Puebla.

c) Polioles, S.A. de C.V., con una capacidad instalada de 5,600 TPA, localizada en Lerma, Edo. de México.

d) Pemex, que en 1989 arrancó una planta con capacidad de 135,000 TPA.

2.3.2 Tereftalato de Dimetilo: existe una compañía con permiso petroquímico para producir DMT en México.

a) Petrocel, S.A. de C.V., con una capacidad instalada de 272,000 TPA, localizada en Altamira, Tamaulipas.

2.3.3 Acido Tereftálico: existen dos compañías con permiso petroquímico para producir TPA en México.

a) Petrocel S.A., con una capacidad instalada de 60,000 TPA, localizada en Altamira, Tamaulipas.

b) Tereftalatos Mexicanos, S.A., con una capacidad instalada de 46,000 TPA, localizada en Cosoleacaque, Veracruz.

2.4 PRINCIPALES PRODUCTORES DE FIBRAS POLIÉSTER.

2.4.1. Nacionales: existen cuatro productores nacionales que abarcan la mayor parte del mercado en la producción de poliéster:

a) Grupo Akra, S.A., con una capacidad de 51,500 TPA, localizada en Garza García, Nvo. León.

b) Celanese Mexicana S.A., localizada en Toluca, Edo. de México y Querétaro.

c) Kimex, con una capacidad de 31,500 TPA, localizada en Tlanepantla, Edo. de México.

d) Fisisa, con una producción de 24,600 TPA, localizada en México, D.F.

2.5 PRINCIPALES PRODUCTORES EXTRANJEROS.

Taiwan, con una producción de 272,000 tons. de fibra corta y 99,000 tons. de filamento textil para el año de 1992, ubicándose como el segundo productor mundial. Indonesia, con una producción de 165,000 tons. de filamento textil para el año de 1992. Estados Unidos, con una producción de 1,046,000 tons. de fibra corta y 575,000 tons. de filamento textil para el mismo año, ubicándose como el primer productor mundial. Además Korea, China y Japón como principales productores aumentaron su capacidad de producción de fibras y resinas en un 30, 20 y 16 % respectivamente (18).

2.6 PRODUCTOS SUSTITUTOS.

El principal producto sustituto de las fibras poliéster es el algodón, con una producción de 168,060 tons. Su destino principal es la elaboración de prendas de vestir.

2.7 COMPARACION ENTRE LOS PROCESOS PARA PRODUCIR PET.

Dado que los dos procesos analizados además de presentar una complejidad tecnológica similar, dan como resultado un producto de características similares, el criterio de selección será el económico.

La Fig. 1.6 muestra los montos de inversión requeridos en la instalación de una planta de PET que utiliza los procesos de EG con DMT o TPA. Como se puede observar, la inversión para una planta que parte del DMT resulta entre un 3 y un 21 % más elevado, dependiendo de la capacidad instalada de la misma. Aunque, como se desprende de la gráfica, la diferencia con respecto al proceso que parte del TPA se hace significativa sólo a capacidades mayores de 35 a 40 mil toneladas.

Por otro lado, en la Fig. 1.7 se comparan los costos de producción de los procesos que parten de DMT y TPA, en ella puede observarse que los costos de producción en el proceso que parte de DMT resultan menores entre un 8 y un 23 % con respecto a los asociados al proceso de TPA.

Con base a lo expuesto anteriormente se puede concluir que para capacidades menores o iguales a las 35 mil ton/año, el proceso que parte de DMT es la mejor opción. A capacidades mayores se requiere de un análisis más detallado a fin de ponderar adecuadamente el mayor costo de inversión y menores costos de producción (20).

Dadas las condiciones presentes en el mercado, el proceso DMT/EG (dimetil tereftalato/etilenglicol) resulta sumamente costoso. Dicho proceso presenta una estrecha dependencia con Petrocel (único productor nacional de DMT). Sin embargo, del análisis expuesto anteriormente se desprende que una planta DMT/EG para futuras construcciones es la más factible, creando la necesidad de apoyar las plantas que partan de este proceso.

COSTOS DE INVERSION PARA PRODUCIR PET

27

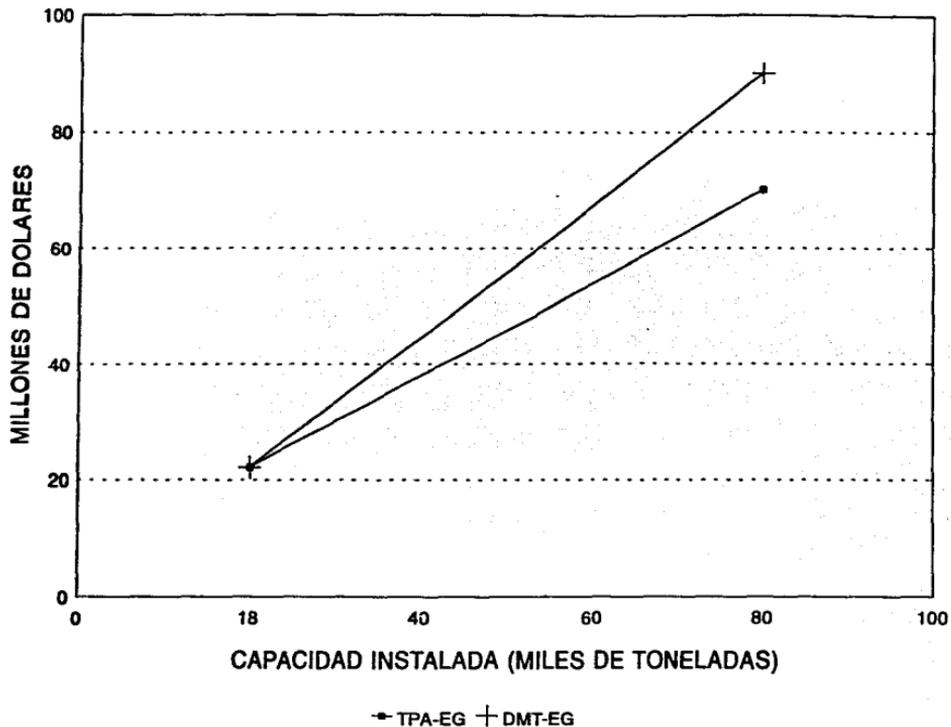
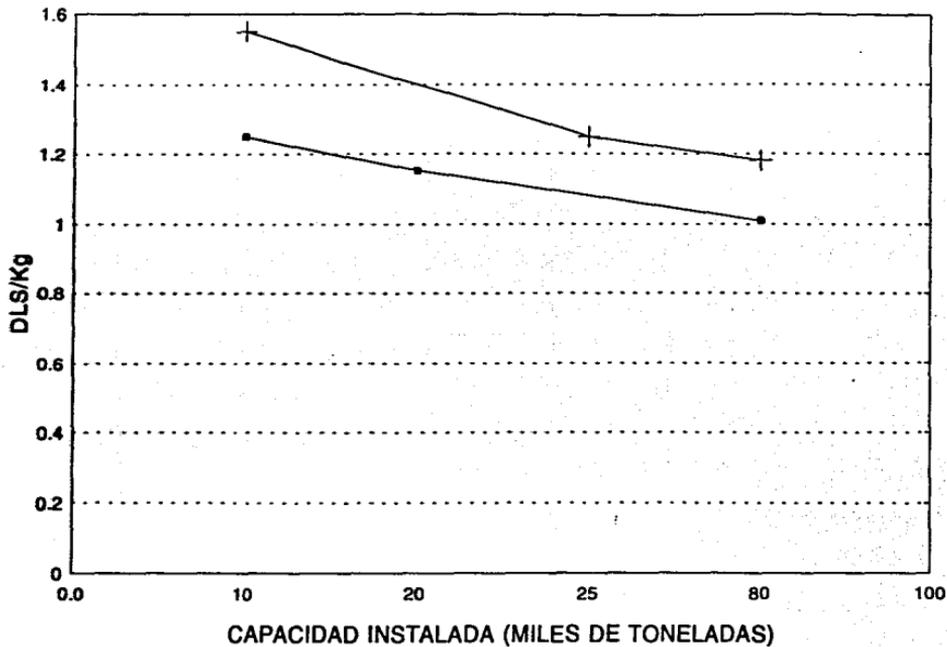


FIG. 1.6

COSTOS DE PRODUCCION PARA PRODUCIR PET

28



● DMT-EG + TPA-EG

FIG. 1.7

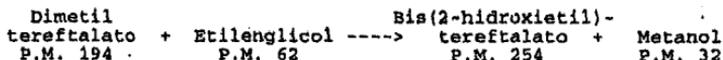
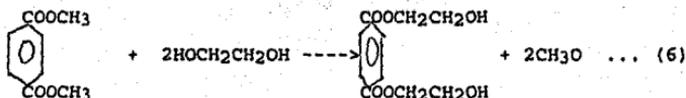
C A P I T U L O I I I

PROCESO DMT-EG

3.1

DESCRIPCION DEL PROCESO PARA OBTENER PET A PARTIR DE DMT Y ETILENGLICOL

El dimetil tereftalato (DMT) se introduce por medio de un alimentador de tornillo, a los fundidores (con vapor) de DMT, de aqui se bombea al domo del reactor de intercambio de éster. El etilenglicol del almacenamiento se calienta y se divide en dos partes, una pasa a la torre de recuperación de metanol y la otra parte se alimenta al tanque de mezclado con catalizador. El efluente de este mezclador pasa al reactor-1 de intercambio de éster donde tiene lugar la siguiente reacción:



La relación de alimentación etilenglicol:DMT es de 2:1, el tiempo de residencia del líquido es de cerca de 2.5 horas y la conversión del DMT es mayor de 90 %. Este reactor es en realidad una columna de platos que opera a una presión atmosférica y a una temperatura de 170 °C en el domo, y de 234 °C en los fondos utilizando acetato de zinc como catalizador.

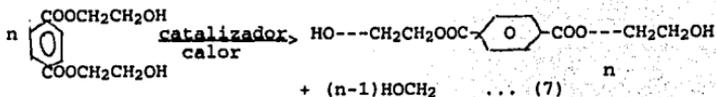
El metanol producido en la reacción se recupera en el domo de la columna de metanol. Por el fondo de la misma se obtiene una corriente que contiene principalmente etilenglicol y DMT la cual, después de vaporizarse, se retorna al reactor de intercambio de éster. Cabe aclarar que en la literatura solo se maneja un reactor de intercambio de éster, siendo que en la realidad por ejemplo, en la etapa de transesterificación se manejan cuatro reactores de tanque agitado continuos, manejados a las condiciones de presión atmosférica y las temperaturas en el siguiente orden:

Reactor-1 : 180 °C
Reactor-2 : 200 °C
Reactor-3 : 230 °C
Reactor-4 : 240 °C

La corriente que sale del fondo del reactor de intercambio de éster se envía a la sección de prepolimerización. Los reactores de prepolimerización operan a una presión que llega a ser de 10 mmHg y una temperatura de 234 °C en la parte superior y 273 °C en los fondos y utilizan trioxano de antimonio como catalizador; en estos reactores se obtiene etilenglicol por la parte superior, el cual se manda a purificar para ser recirculado; y un prepolimero con un peso molecular promedio aproximadamente de 6,000.

El prepolimero obtenido se mezcla con una corriente de óxido de titanio en emulsión y se alimenta a los reactores de polimerización a 273 °C.

La temperatura final de la polimerización es de 293 °C, mientras que la presión menor que 1 mmHg. El tiempo de residencia es de seis horas o menor y el peso del polímero obtenido es de 18 mil o más, la reacción de polimerización es la siguiente:



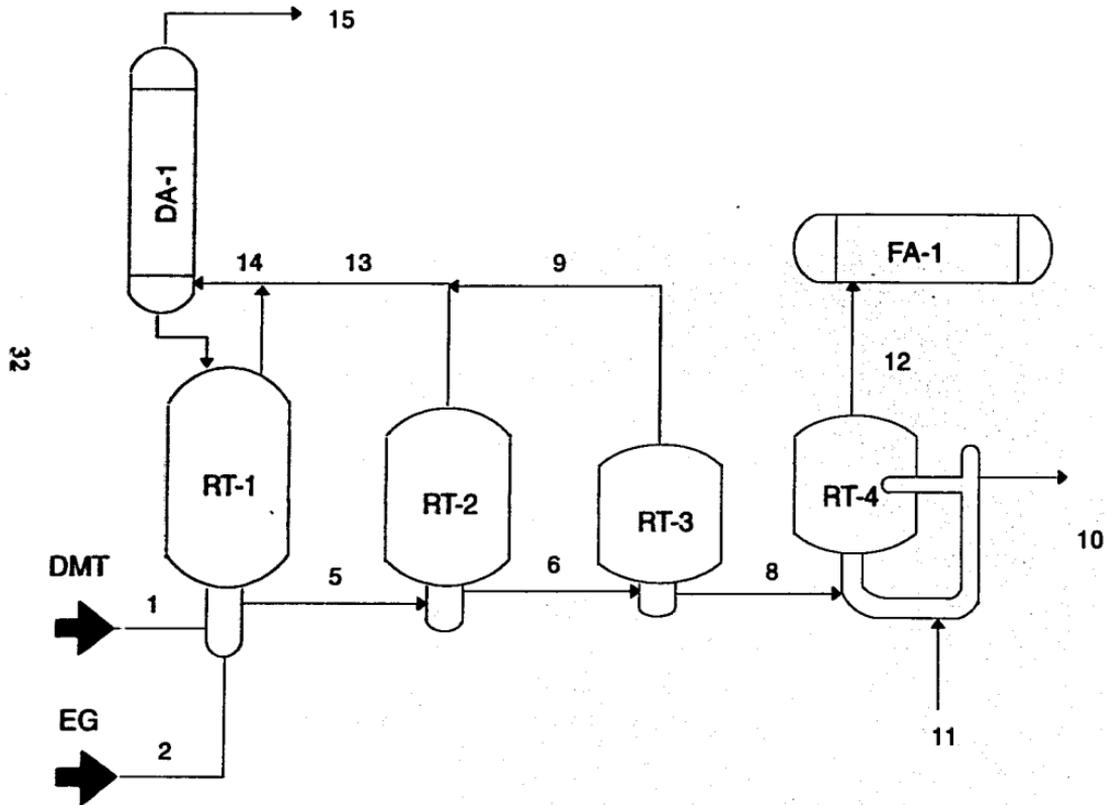
Bis(2-hidroxietil)- tereftalato P.M. 254	$\xrightarrow[\text{calor}]{\text{catalizador}}$	Polietilen tereftalato + Etilenglicol P.M.10,000-30,000 P.M. 62
--	--	--

El polímero se envía a manejo de efluentes y formulado final.

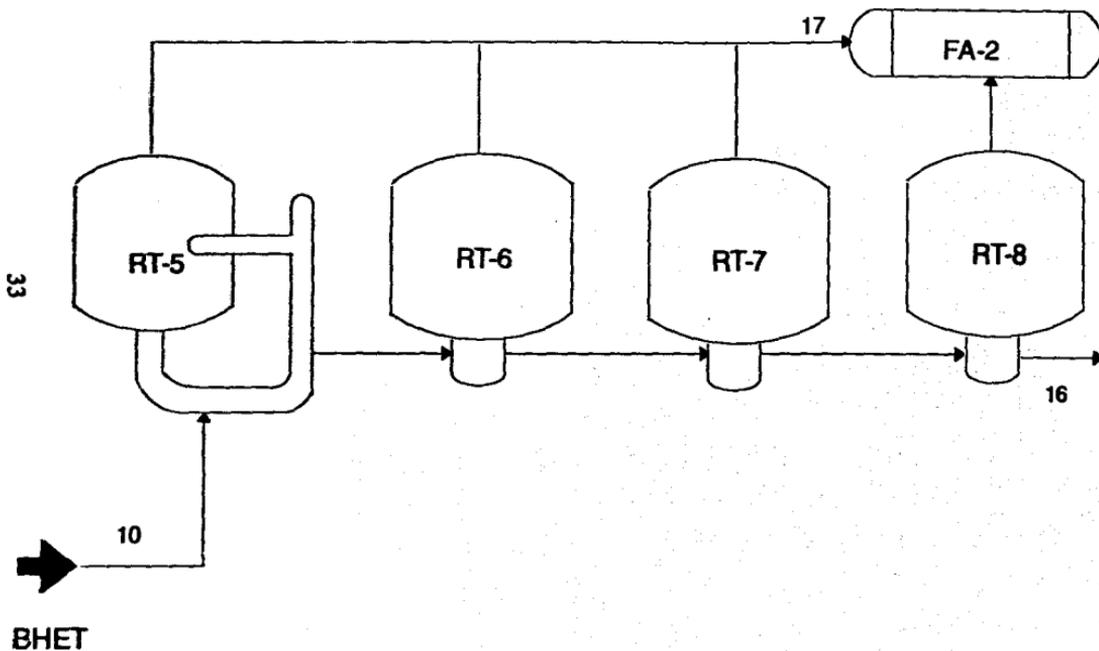
El etilenglicol obtenido tanto en la prepolimerización como en la polimerización se purifica mediante destilación. En una primera columna los fondos son desechados, mientras que el efluente del domo se calienta hasta 130 °C y se envía a una segunda columna en la que se obtiene el etilenglicol de la concentración necesaria para recircularse (20).

La etapa analizada en el simulador será solamente la de transesterificación por la complejidad que involucraría analizar todo el proceso dado que los reactores utilizados son diferentes en las tres etapas. Además de contar solamente con datos cinéticos para esta etapa.

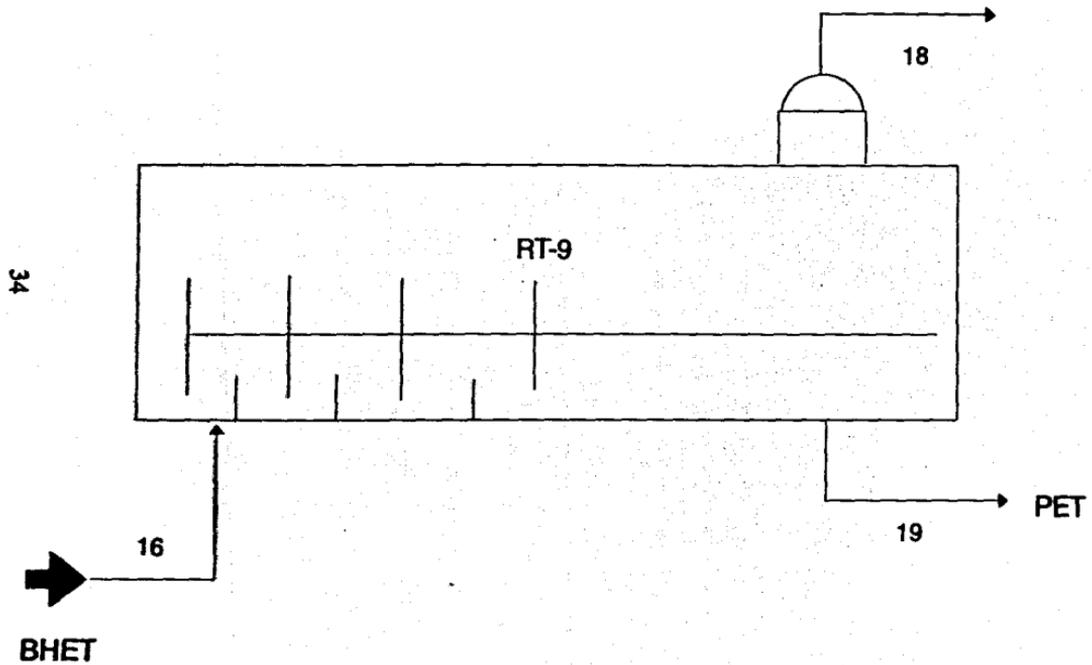
ETAPA DE TRANSESTERIFICACION



ETAPA DE PREPOLIMERIZACION



ETAPA DE POLIMERIZACION



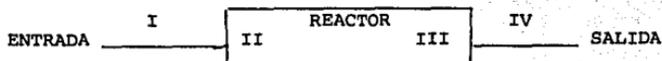
C A P I T U L O I V

FUNDAMENTO TEORICO

4.1

INTRODUCCION A LOS REACTORES QUIMICOS HOMOGENEOS

Los reactores se fabrican de muchas formas y tamaños, y se usan para todo tipo de reacciones. Para encontrar de que es capaz de hacer un reactor se necesita conocer la cinética, el modelo de contacto y la ecuación de rendimiento. Esquemáticamente:



La **ECUACION DE RENDIMIENTO** relaciona salida con entrada.

II.

MODELO DE CONTACTO. Cuando los materiales son introducidos al reactor, entran en contacto unos con otros. La naturaleza de los materiales determinará el modelo de contacto.

III.

CINETICA. Si la reacción ocurre rápidamente, el producto a la salida del reactor estará determinado por el equilibrio de la reacción. En caso contrario, cuando las reacciones son lentas, la velocidad de la reacción química y la transferencia de calor y materia determinarán el desarrollo de la reacción.

Ahora, la ecuación de rendimiento se define como la expresión que relaciona la entrada con la salida para diversas cinéticas y diferentes modelos de contacto, es decir:

salida = f (entrada, cinética, contacto)

Esta función es importante porque con ella se pueden comparar diseños y condiciones diferentes, encontrar cual es el mejor y así entonces cambiar la escala a unidades mayores.

SISTEMA HOMOGÉNEO.

Imagínese estos como un gas o un líquido únicos que circulan a través del reactor y reaccionan en su interior.

ALGUNOS TIPOS SENCILLOS DE REACTORES.

MODELOS DE FLUJO IDEALIZADO. Con mucha frecuencia se intentará que los reactores reales se aproximen a estos ideales tanto como sea posible.

INTERMITENTE. Composición uniforme en cualquier posición del reactor, pero por supuesto, la composición cambia con el tiempo.

FLUJO PISTON (flujo en estado estacionario). El fluido pasa a través del reactor sin mezclarse el fluido entrante anterior con el posterior. Es como si el fluido se desplazara en una fila única a través del reactor.

FLUJO MEZCLADO (flujo en estado estacionario). Uniformemente mezclado, composición igual en cualquier posición dentro del reactor y a la salida.

Estos tres modelos de flujo se prefieren porque son fáciles de tratar (es sencillo encontrar sus ecuaciones de rendimiento) y por que uno de ellos es con frecuencia el mejor modelo posible (6).

ECUACION DE VELOCIDAD

Supóngase una reacción homogénea $aA + bB + \dots \rightarrow rR + sS + \dots$
La media más útil de velocidad de reacción en un sistema de fase única es:

el signo menos significa desaparición

$$-r_A = - \frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{moles de A desaparecidas}}{(\text{unidades de volumen del reactor})(\text{tiempo})}$$

notese que esta es una medida intensiva

Además considérese que la velocidad de reacción de todos los materiales está relacionada por:

$$-\frac{r_A}{a} = -\frac{r_B}{b} = \dots = \frac{r_R}{r} = \frac{r}{s}$$

La experiencia muestra que la velocidad de reacción está influenciada por la composición y la temperatura del fluido. Por lo que el análisis cinético del presente trabajo se concentrará en este factor. Por consiguiente se puede escribir:

$$-r_A = f \left[\begin{array}{l} \text{terminos} \\ \text{dependientes} \\ \text{de la temperatura} \end{array} \cdot \begin{array}{l} \text{terminos} \\ \text{dependientes} \\ \text{de la concentración} \end{array} \right]$$

$$= k C_A^\alpha = k_0 e^{-E/RT} C_A^\alpha$$

k = Constante de velocidad
término dependiente de la temperatura

$$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]^{1-\alpha} \text{ s}^{-1}$$

r_A : mol / m³s
 E : energía de activación.

1. COMO AFECTA LA TEMPERATURA A LA VELOCIDAD DE REACCION. La velocidad de reacción normalmente aumenta exponencialmente con la temperatura, esta dependencia se ajusta bien con frecuencia mediante la expresión de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad \text{donde } E : \text{energía de activación [J/mol]} \\ R : \text{constante de los gases [J/mol}^\circ\text{K]}$$

Para ajustar el término dependiente de la temperatura se realiza un gráfico de $\ln v$ VS $1/T$ donde la pendiente m esta dada por: $-E/R$. Cuando la pendiente es elevada, E es alto y la reacción es muy sensible a la temperatura, cuando la pendiente es suave entonces E baja por lo que la reacción no es muy sensible a la temperatura.

Los valores altos de E (200 - 400 kJ/mol) son típicos de las reacciones en fase gaseosa que sólo transcurren a temperatura elevada (combustión, reacciones con radicales libres) (2).

Los valores bajos de E (20-80 kJ/mol) son típicos de reacciones enzimáticas, celulares y relacionadas con la vida, aquellas que tienen lugar alrededor de la temperatura ambiente (2).

2. COMO AFECTA LA COMPOSICION A LA VELOCIDAD DE REACCION. En este caso el término independiente de la concentración se encuentra sólo mediante tanteo. Siempre se prueban primero las formas más sencillas. Así, se puede probar una forma específica de velocidad, dependiendo de la forma de la curva dada por la gráfica de $-r_A$ VS C_A ; si se desea se puede probar $-r_A = KC_A^n$, n =cualquier número, entonces se representan los datos en una gráfica $\ln(-r_A)$ VS C_A , si $-r_A = KC_A^n$ entonces tomando logaritmos se obtiene $\ln(-r_A) = \ln k + n \ln C_A$, es decir, una línea recta con pendiente n y ordenada en el origen $= \ln k$ (13).

4.2

REACTORES TIPO

Numerosos reactores han sido desarrollados para polimerizaciones comerciales; el reactor es usualmente alguna variación de los reactores agitados en serie, reactores tubulares de flujo lineal o un modelo estático. Un reactor híbrido puede ser construido combinando diseños de dos diferentes unidades o más reactores.

La selección del reactor para polimerización depende primariamente de la cinética, del transporte satisfactorio de masa y energía, los requerimientos para las propiedades del polímero, y el estado del polímero para el mercado (sólido, latex o solución). Como nuevas tecnologías, los reactores y su control han ido modificandose para incrementar la salida e implementar y mejorar la uniformidad del polímero.

Los modelos de estudio en el desarrollo de nuestro trabajo son el reactor de tanque agitado continuo (RTAC) y los RTAC en serie.

4.2.1

REACTORES DE TANQUE AGITADO CONTINUO (RTAC)

Un RTAC difiere de un reactor de tanque agitado en que la alimentación es continua al reactor y el efluente es también eliminado en forma continua. Debido a que el mezclado inverso y el corto circuito están presentes, la distribución del tiempo de residencia de los reactantes varia ampliamente, consecuentemente, la conversión completa del monómero alimentado no puede ser obtenida, usualmente, la concentración del monómero es relativamente uniforme y el sistema de polimerización puede operar a estado estacionario.

El RTAC es usado en polimerizaciones de crecimiento de cadena, iniciado por radicales o iones. Por ejemplo, esto es usado para el radical iniciado en la suspensión de la polimerización de acrilonitrilo y la emulsión de la polimerización de vinil cloruro.

Radicales libres iniciados en el volumen de la polimerización de estireno, también puede ser usado en un RTAC. Para prevenir el sobrecalentamiento, la alimentación inicial puede contener de 5-90 % de solvente antes de la incorporación de la subsecuente alimentación en estado estacionario. El proceso de polimerización continua opera esencialmente en edo. estacionario; la temperatura y el monómero contenido son mantenidos constantes y la distribución del peso molecular es relativamente estrecha. Bajo estas condiciones el contenido de monómero en el reactor es alto y, en caso de un vuelto, una polimerización fugitiva puede ocurrir. Por tanto, el sistema de polimerización debe ser diseñado con un amplio margen de seguridad y de condiciones de operación que deben de incluir planes para resolver cualquier emergencia. Los flujos de efluentes dentro de un segundo tanque donde el polímero es separado por vacío, del monómero que es reciclado y recuperado.

Un RTAC es usado para altas presiones del volumen de polimerización de etileno. Etileno comprimido a 96-358 MN/m (14,000-52,000 psi), cambia a líquido, el cual es un solvente para el polímero. La polimerización es iniciada a 150-250 °C con 5-100 ppm de oxígeno. Un agente de transferencia de cadena tal como propano, propileno o acetona son usados para regular el peso molecular del polímero. La conversión es limitada por la remoción de calor, y la temperatura de polimerización debe ser mantenida debajo del rango de temperatura de descomposición (>280-305 C) para el etileno.

Una variación del RTAC es el reactor de cama fluidizada usado en polimerizaciones en fase gas.

Estructura del reactor. Generalmente, un RTAC tiene variaciones en la chaqueta del tanque. La diferencia significativa con el reactor de tanque agitado es la alimentación continua al reactor. El volumen de los contenidos de reactor se mantiene constantes por la continua eliminación de parte de estos contenidos. Un RTAC puede ser una unidad dentro de una cadena de reactores.

Un reactor enchaquetado en rizo o un reactor de doble rizo es un híbrido entre un RTAC y un reactor de flujo lineal. Cuando la circulación en el rizo es mucho más grande que en la entrada misma del reactor, la distribución del tiempo de residencia de la alimentación y la distribución del peso molecular de el polímero alcanza aquellos RTAC.

Transferencia de calor. Usualmente, el calor es agregado o eliminado desde el RTAC vía un medio de transferencia de calor circulado a través de una chaqueta externa alrededor del reactor. El calor es generado a una razón constante debido a que la polimerización es operada esencialmente a un estado estacionario. Como en el caso de los reactores "batch", enfriadores auxiliares pueden ser usados si la chaqueta es inadecuada.

Agitación. La agitación es importante en la polimerización en la transferencia de masa y energía. Una amplia variedad de agitadores han sido usados en las polimerizaciones en RTAC's el más común ha sido el tipo turbina multialeta. La selección y el diseño del agitador depende del método de polimerización, la viscosidad del sistema y la naturaleza de la masa del polímero. Agitadores de diámetro grande y baja velocidad son usados para polimerizaciones en emulsión. Alta viscosidad y

polimerizaciones no newtonianas requieren de agitadores más potentes, tal como el anchor, aletas helicoidales o diseños cónico-verticales. El tipo de agitación puede afectar la distribución del peso molecular así como las propiedades físicas del polímero. Agitadores de turbina convencionales son inadecuados para viscosidades >100 cP. Las turbinas de diámetro grande pueden ser usadas para viscosidades de 1000 cP. Al incremento de la viscosidad, el coeficiente de transferencia de calor decrece, incrementando más aún el problema de la transferencia de calor.

El equipo debería ser diseñado para diferentes velocidades de agitación ya que el efecto de la velocidad de agitación sobre el desarrollo y producción del polímero puede ser determinante. Los reactores de polimerización generalmente son equipados con sellos mecánicos que previenen salida de vapor de la abertura de la flecha. El tipo más común de agitadores para el RTAC como ya se menciona es el tipo turbina multialeta con el impulsor localizado cerca del fondo.

4.2.2

REACTORES DE TANQUE AGITADO CONTINUO EN CASCADA (RTACC)

Unos RTACC provienen de un proceso con características entre reactores "batch" y RTAC. La concentración del monómero decrece de manera en cada secuencia o cada unidad, pero es uniforme a través de cada unidad. El proceso en cascada ofrece una relativa flexibilidad y un fácil control, sin embargo el equipo adicional requerido adiciona o requiere un incremento en los costos de operación.

Estos reactores son usados comercialmente para las polimerizaciones de crecimiento de cadena y las polimerizaciones con crecimiento por paso.

Un reactor es compuesto en este caso de un número de RTAC encaquetados conectados en serie. Los ingredientes son introducidos dentro del primer tanque, y el efluente eliminado desde el último tanque contiene aproximadamente 40 % de reactante sin reaccionar que es recuperado y reciclado.

Una cascada de RTAC's son usados también en algunas polimerizaciones iniciadas por catalizadores iónicos. La condensación de polímeros es también producida continuamente en estas cascadas, como el polietilentereftalato.

Reactores. La cascada de RTAC's puede consistir de 2-15 reactores (o aún más) conectados en serie. Las unidades de un reactor cascada son usualmente algunas variaciones de tanques cilíndricos.

Transferencia de calor. Usualmente, cada una de las unidades en la cascada son enchaquetadas. Sistemas de transferencia de calor pueden ser requeridos para la chaqueta de cada unidad debido a que la razón de polimerización o la temperatura de operación deseada puede variar en cada unidad del tren de reactores.

Para la condensación de polímeros, el calor generado por la polimerización es relativamente baja y la eliminación evaporativa de los productos de la reacción enfriados en el reactor. En algunos casos, es necesario adicionar calor a uno o más de los reactores para mantener la temperatura deseada.

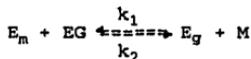
Agitación. Agitadores para RTAC's en cascada son similares a los descritos para unidades separadas de RTAC. Agitadores especiales han sido desarrollados para algunas unidades torre (cuando la longitud y el radio son grandes). La unidad usada al final del tren de reactores del proceso de producción de polietilentereftalato es un tipo especial de unidad horizontal en cascada, subdividida en dos compartimientos con discos rotatorios como agitadores.

C A P I T U L O V
CINETICA DE TRANSESTERIFICACION

5.1

CINETICA DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACION

La transesterificación de DMT y EG puede ser escrita en términos de la participación de los grupos funcionales de la siguiente forma:



donde;

E_m : grupo metil-éster

EG : etilenglicol

M : metanol

E_g : grupo 2-hidroxi-etilen éster

Walker (27) estudió los efectos de la desactivación de los diferentes ácidos carboxílicos en la reacción de DMT y EG catalizadas por acetato de zinc. Estos ácidos carboxílicos son ácidos producidos como reacciones laterales de la reacción principal, y estos grupos pueden desactivar al catalizador. De acuerdo a los estudios efectuados para esta reacción (27) se ha concluido que las reacciones productoras de estos ácidos no tendrán efecto durante la transesterificación cuando la conversión es superior al 88 % de los grupos metil éster, para relaciones iniciales de EG/DMT mayores ó iguales a 2 y a rangos de temperatura de 170-197 °C.

Basados en los datos de la literatura y considerando que la expresión de velocidad de reacción es de primer orden con respecto a los grupos metil éster e hidroxilo y tomando en cuenta que el EG no será eliminado, la ecuación para un reactor ideal está dada por:

$$(1/V) (de_m/dt) = - k_{10} \exp(-E_1/RT) (e_m/V) (2g/V) + k_{20} \exp(-E_2/RT) (e_g/V) (m/V)$$

donde;

V : volumen del reactor
 e_m , e_g , g: número de equivalentes ó moles de los grupo
 E_m , E_g y EG
 E_1 , E_2 : energías de activación
 k_{10} , k_{20} : factores pre-exponenciales

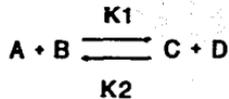
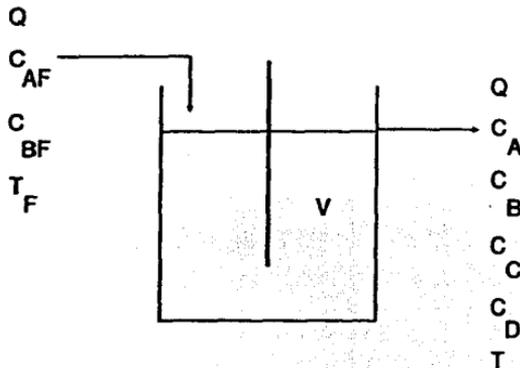
Para minimizar los problemas de convergencia entre los factores pre-exponenciales y las energías de activación se desarrolló la siguiente expresión (27):

$$k'_{10} \exp(-E_1/RT) = k'_{10} \exp[-E_1 (1/T - 1/T^*)/R]$$

donde;

T^* = temperatura corregida
 $k'_{10} = k_{10} \exp(-E_1/RT^*)$

FIG. 5.1 ETAPA DE TRANSESTERIFICACION



DONDE :

A : DMT

B : ETILENGLICOL

C : BHET

D : METANOL

5.2

RELACIONES CINÉTICAS DE LA ETAPA DE TRANSESTERIFICACION

Considerando a la reacción de transesterificación como una reacción de primer orden y el volumen de tanque como constante, se tiene de la Fig. 5.1 los siguientes balances de masa y energía:

BALANCE DE MASA

$$V_A = K_1 C_A$$

$$V_C = K_2 C_C$$

por lo tanto;

$$Q(C_{AF} - C_A) - K_1 C_A V(1-m) = 0 \dots (1)$$

$$Q(0 - C_C) - K_2 C_C V(1-m) = 0 \dots (2)$$

donde: m = fracción de espacios muertos en el mezclado del tanque.

BALANCE DE ENERGIA (OPERACION ADIABATICA)

$$Q \rho C_p (T_F - T) + (-\Delta H) K_1 C_A V(1-m) = 0 \dots (3)$$

donde: ρ = densidad de la mezcla
 C_p = capacidad calorífica de la mezcla
 ΔH = variación de la energía de reacción

definiendo:

$$X_A = \frac{C_{AF} - C_A}{C_{AF}} \qquad X_C = \frac{C_C}{C_{AF}}$$

por lo tanto:

$$C_A = C_{AF} (1 - X_A) \dots (4)$$

$$C_C = X_C C_{AF} \dots (5)$$

dividiendo las ec's (1) y (2) entre Q y sustituyendo (4) y (5), se tiene:

$$C_{AF} - C_{AF} (1 - X_A) - K_1 C_{AF} (1 - X_A) \frac{V}{Q} (1-m) = 0 \dots (6)$$

$$- C_{AF} X_C + K_2 C_{AF} (1 - X_A) \frac{V}{Q} (1-m) = 0 \dots (7)$$

dividiendo la ec. (3) entre Q C_P ρ, tenemos:

$$T_F - T + \frac{(-\Delta H)}{C_P \rho} K_1 C_{AF} (1-X_A) \frac{Q}{V} (1-m) = 0 \dots (8)$$

definiendo al tiempo de residencia como:

$$\Theta = \frac{V}{Q}$$

dividiendo entre C_{AF} y aplicando Θ a las ecuaciones (6), (7) y (8):

$$X_A - K_1 (1-X_A) \Theta (1-m) = 0$$

$$- X_C + K_2 (1-X_A) \Theta (1-m) = 0$$

$$T_F - T + \frac{(-\Delta H)}{C_P \rho} K_1 (1-X_A) \Theta (1-m) = 0$$

aplicando el mismo análisis para el reactivo B y el producto D se obtuvieron las siguientes ecuaciones:

1. REACTOR TANQUE AGITADO CONTINUO ISOTERMICO IDEAL.

$$X_A = \frac{1.0 + [RK(1) * \Theta] + [RK(3) * \Theta]}{1.0 + [(RK(1) + RK(2) + RK(3) * \Theta) + [RK(1) * RK(3) * \Theta^2]}$$

$$X_B = \frac{RK(1) * \Theta}{1.0 + [(RK(1) + RK(2) + RK(3) * \Theta) + [RK(1) * RK(3) * \Theta^2]}$$

$$X_C = \frac{RK(1) * RK(3) * \Theta^2}{1.0 + [(RK(1) + RK(2) + RK(3) * \Theta) + [RK(1) * RK(3) * \Theta^2] * 1.0 + [RK(4) * \Theta]}$$

$$X_D = \frac{RK(1) * RK(3) * RK(4) * \Theta^3}{1.0 + [(RK(1) + RK(2) + RK(3) * \Theta) + [RK(1) * RK(3) * \Theta^2] * 1.0 + [RK(4) * \Theta]}$$

2. REACTOR TANQUE AGITADO CONTINUO ISOTERMICO NO IDEAL.

$$X_A = \frac{1.0 + [(RK(1) + RK(3) * \Theta * (1.0 - W)]}{1.0 + [(RK(1) + RK(2) + RK(3) * \Theta * (1.0 - W)) + [RK(1) * RK(3) * (1.0 - W)^2 * \Theta^2]}$$

$$X_B = \frac{RK(1) * \Theta * (1.0 - W)}{1.0 + [(RK(1) + RK(2) + RK(3) * \Theta * (1.0 - W)) + [RK(1) * RK(3) * (1.0 - W)^2 * \Theta^2]}$$

$$X_C = \frac{RK(1) * RK(3) * \Theta^2 * (1.0 - W)^2}{1.0 + [(RK(1) + RK(2) + RK(3) * \Theta * (1.0 - W)) + [RK(1) * RK(3) * (1.0 - W)^2 * \Theta^2 * 1.0 + [RK(4) * \Theta * (1.0 - W)]]}$$

$$X_D = \frac{RK(1) * RK(3) * RK(4) * \Theta^3 * (1.0 - W)^3}{1.0 + [(RK(1) + RK(2) + RK(3) * \Theta * (1.0 - W)) + [RK(1) * RK(3) * (1.0 - W)^2 * \Theta^2 * 1.0 + [RK(4) * \Theta * (1.0 - W)]]}$$

NOMENCLATURA.

$$RK(I) = A(I)\exp(-E(I)/RT)$$

donde;

RK(I): constante de velocidad de reacción.

I : número de componentes.

E(I) : energía de activación por componente.

A(I) : parámetro preexponencial (coeficiente de Arrhenius) por componente.

R : coeficiente constante : 1.987

T : temperatura °K

Θ : tiempo de residencia.

W : fracción de espacios muertos.

X(I) : fracción mol de la mezcla a la salida del reactor por componente.

3 y 4. REACTOR TANQUE AGITADO CONTINUO ADIABATICO IDEAL Y NO IDEAL

Las ecuaciones desarrolladas para el caso RTAC isotérmico ideal y RTAC isotérmico no ideal son también aplicables para estos casos, la diferencia radica en la temperatura. Mientras en el caso isotérmico ideal ó no ideal la temperatura permanece constante en el adiabático ideal y no ideal las conversiones se calculan en base a un perfil de temperaturas. Por ello al correr el programa se solicita una temperatura inicial estimada de donde a partir de ésta el simulador comenzará a correr hasta alcanzar la temperatura final donde la conversión sea la mejor. Los perfiles de temperatura simulados se establecieron en base a las temperaturas de operación.

DATOS CINETICOS

CASO DE ESTUDIO	ENERGIAS DE ACTIVACION (KJ/MOL)	FACTORES PRE-EXPONENCIALES
REACTOR TANQUE AGITADO CONTINUO ISOTERMICO IDEAL	E1 (DMT) : 89 E2 (EG) : 88 E3 (BHET) : 85 E4 (CH3OH) : 86	A1 (DMT) : 1.0 A2 (EG) : 1.0 A3 (BHET) : 1.0 A4 (CH3OH) : 1.0
REACTOR TANQUE AGITADO CONTINUO ISOTERMICO NO IDEAL	E1 (DMT) : 89 E2 (EG) : 88 E3 (BHET) : 85 E4 (CH3OH) : 86	A1 (DMT) : 1.0 A2 (EG) : 1.0 A3 (BHET) : 1.0 A4 (CH3OH) : 1.0

PROPIEDADES DE LA MEZCLA:

CP (KJ/MOL K) : 26.76

DENSIDAD (KG/M3) : 3.2

DELTA H (KJ/MOL) : -258.0

DMT : DIMETIL TEREFTALATO

EG : ETILENGLICOL

BHET : BIS(2-HIDROXIETIL) TEREFTALATO

CH3OH : METANOL

FUENTE: REFERENCIAS 20,32

C A P I T U L O VI

SIMULADOR

6.1

PRESENTACION DEL SIMULADOR.

El simulador fué creado para la etapa de transesterificación. Se analizan los casos isotérmicos y adiabáticos (ideales y no ideales), para su posterior comparación con los casos reales.

Para la elaboración del mismo se tomaron las siguientes consideraciones:

- . No se consideran reacciones laterales (formación de acetaldehído y etilenglicol, oligómeros cíclicos, etc.)
- . Se considera el volumen de la reacción constante.
- . La concentración del catalizador no afecta el orden de la reacción.
- . La reacción se consideró de primer orden.
- . El C_p y la densidad se consideraron constantes independientemente de las variaciones de temperatura.
- . No se considera la formación de prepolímero dentro de la etapa.

MANUAL DE USUARIO

Este simulador fué implementado para que el usuario aprenda a manipular las variables de proceso, y así en campo pueda ajustar el proceso debidamente. El simulador está programado en FORTRAN LAHEY y las pantallas de interacción están diseñadas en HIGH SCREEN.

DEFINICION DE VARIABLES.

Parámetro	Nombre en el Programa
$\alpha 1$	A1
$\alpha 2$	A2
$\alpha 3$	A3
$\alpha 4$	A4
$\epsilon 1$	E1
$\epsilon 2$	E2
$\epsilon 3$	E3
$\epsilon 4$	E4
T	T
Cp	CP
ρ	D
Q	CAF
θ	THETA
ΔH	DH
X1	XA
X2	XB
X3	XC
X4	XD

SUBROUTINAS.

PROGRAMA PRINCIPAL: El programa principal controla el simulador.

SUBROUTINA LECTU: En esta subrutina se selecciona el tipo de reactor de tanque agitado continuo con el que se desea trabajar y se leen todos los parámetros de la simulación.

SUBROUTINA RTAC: En esta subrutina se calculan las conversiones para la reacción de transesterificación a condiciones isotérmicas ideales y se reportan resultados.

SUBROUTINA RTACN: En esta subrutina se calculan las conversiones para la reacción de transesterificación a condiciones isotérmicas no ideales y se reportan resultados.

SUBROUTINA RTACAD: En esta subrutina se calculan las conversiones para la reacción de transesterificación a condiciones adiabáticas ideales y no ideales, así como también se reportan resultados.

SUBROUTINA NRMV: Método Newton-Raphson Multi-variable para solución de sistemas de ecuaciones no-lineales.

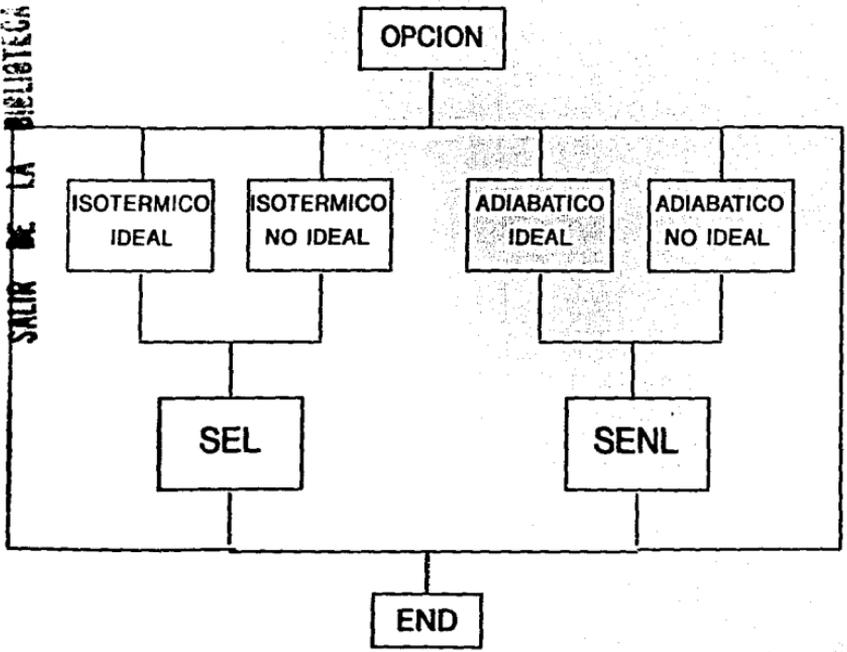
SUBROUTINA COVELAD: En esta subrutina se calculan las constantes de velocidad de reacción a partir de la ley de Arrhenius.

SUBROUTINA FN: Conjunto de ecuaciones no-lineales.

SUBROUTINA GAUSS: Método de Eliminación Gaussiana para solución de sistemas de ecuaciones lineales.

6.2 DIAGRAMA DE FLUJO Y EJECUCION DEL SIMULADOR

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA



F E S

ZARRAGOZA

Press Enter to Continue.

SIMULACION DE LA ETAPA DE REACCION
FIBRAS POLIESTER

TESIS ELABORADA POR:

RAMIREZ ROMERO EDUARDO
RASCON RAMIREZ MA. ANGELICA

ASESOR:
ING. ROBERTO MENDOZA SERNA

Press Enter to Continue.

M E N U

- 0 <-- FIN DE LA SIMULACION
- 1 <-- REACTOR TANQUE AGITADO CONTINUO
ISOTERMICO IDEAL
- 2 <-- REACTOR TANQUE AGITADO CONTINUO
ISOTERMICO NO IDEAL
- 3 <-- REACTOR TANQUE AGITADO CONTINUO
ADIABATICO IDEAL
- 4 <-- REACTOR TANQUE AGITADO CONTINUO
ADIABATICO NO IDEAL

ATAIC

ISOTERMICO IDEAL

TEMPERATURA (K) = 300.00
TIEMPO RESIDENCIA (hs) = 6

FACTORES PREEXPONENCIALES

A1 = 1.0000
A2 = 1.0000
A3 = 1.0000
A4 = 1.0000

ENERGIAS DE ACTIVACION (KJ/MOL)

E1 = 89.0000
E2 = 88.0000
E3 = 85.0000
E4 = 86.0000

Minimum value: 0 Maximum value: 1000

Press Enter to Continue.

R E S U L T A D O S

X1 = 0.7389
X2 = 0.1187
X3 = 0.0997
X4 = 0.5205
T = 310.0000

ATAIC

ISOTERMICO NO IDEAL

TEMPERATURA (K)= 300.00
TIEMPO RESIDENCIA (hs)=6

F1=HELP

FACTORES PREEXPONENCIALES

A1= 1.0000
A2= 1.0000
A3= 1.0000
A4= 1.0000

ENERGIAS DE ACTIVACION (KJ/MOL)

E1= 89.0000
E2= 88.0000
E3= 85.0000
E4= 86.0000

Minimum value: 0 Maximum value: 1000

Press Enter to Continue.

RESULTADOS

X1= 0.2781
X2= 0.1385
X3= 0.1376
X4= 0.5744
T =310.0000

ATAIC

ADIABATICO
IDEAL

ENERGIAS DE ACTIVACION
(KJ/MOL)

E1= 89.00
E2= 88.00
E3= 85.00
E4= 86.00

TEMPERATURA I. (K)= 300.00
Cp (KJ/MOL K)= 26.79
DELTA H (KJ/MOL)= -258.00
DENSIDAD (KG/M³)= 3.20
W VOLUMETRICO (MOL/M³)= 10.00
TIEMPO RESIDENCIA (hs)=6

FACTORES PREEXPONENCIALES
(hs⁻¹)

A1= 1.00
A2= 1.00
A3= 1.00
A4= 1.00

Minimum value: 0 Maximum value: 1000

Press Enter to Continue.

RESULTADOS

X1= 0.2570
X2= 0.1171
X3= 0.0988
X4= 0.5271
Tf= 369.86

ATAIC

ADIABATICO
NO IDEAL

ENERGIAS DE ACTIVACION (KJ/MOL)

E1= 89.00
E2= 88.00
E3= 85.00
E4= 86.00

TEMPERATURA I. (K)= 300.00
Cp (KJ/MOL K)= 26.79
DELTA H (KJ/MOL)= -258.00
DENSIDAD (KG/M³)= 3.20
W VOLUMETRICO (MOL/M³)= 10.00
TIEMPO RESIDENCIA (hs)=6

FACTORES PREEXPONENCIALES ν (hs⁻¹)

A1= 1.00
A2= 1.00
A3= 1.00
A4= 1.00

Minimum value: 0 Maximum value: 1000

Press Enter to Continue.

RESULTADOS

X1= 0.2985
X2= 0.1331
X3= 0.1080
X4= 0.4604
Tf= 365.18

6.3 LISTADO DEL PROGRAMA

```

COMMON/INDICE/IOP
4 CALL LECTU
IF(IOP.EQ.0) GO TO 3
IF(IOP.EQ.1) GO TO 1
IF(IOP.EQ.2) GO TO 2
IF(IOP.EQ.3) GO TO 5
IF(IOP.EQ.4) GO TO 5
1 CALL RTAC
GO TO 4
2 CALL RTACN
GO TO 4
5 CALL RTACAD
GO TO 4
3 STOP
END
SUBROUTINE LECTU
COMMON/FAPRE/A(4)
COMMON/ENAC/E(4)
COMMON/INDICE/IOP
COMMON/TIRE/THETA
COMMON/TEM/T
COMMON/ADI/TF,CP,DH,D
COMMON/CAUDAL/CAF
WRITE(*,60)
60 FORMAT(10X,'INTRODUCE LA OPCION DESEADA 0: FIN DE LA SIMUL.',/,
139X,'1: RTAC (IDEAL)',/,39X,'2: RTAC (NO IDEAL)',/,39X,'3: RTACAD
2(IDEAL)',/,39X,'4: RTACAD (NO IDEAL)',//)
READ(*,*) IOP
IF(IOP.EQ.0) GO TO 50
IF(IOP.EQ.1) WRITE(*,3)
3 FORMAT(5X,'REACTOR DE TANQUE AGITADO CONTINUO ISOTERMICO IDEAL',/
1/)
IF(IOP.EQ.2) WRITE(*,2)
2 FORMAT(10X,'REACTOR DE TANQUE AGITADO CONTINUO ISOTERMICO NO IDEAL
1',//)
IF(IOP.EQ.3) WRITE(*,10)
10 FORMAT(5X,'REACTOR DE TANQUE AGITADO CONTINUO ADIABATICO IDEAL',/
1/)
IF(IOP.EQ.4) WRITE(*,11)
11 FORMAT(2X,'REACTOR DE TANQUE AGITADO CONTINUO ADIABATICO NO IDEAL
1',//)
WRITE(*,5)
5 FORMAT(10X,'PARAMETROS PARA LA SIMULACION',//)
WRITE(*,61)
61 FORMAT(10X,'FACTORES PREEXPONENCIALES',//)
DO 17 I=1,4
17 READ(*,*)A(I)
WRITE(*,62)
62 FORMAT(10X,'ENERGIAS DE ACTIVACION',//)
DO 18 I=1,4
18 READ(*,*)E(I)
IF((IOP.EQ.1).OR.(IOP.EQ.2)) GO TO 100
WRITE(*,66)
66 FORMAT(10X,'TEMPERATURA DE ENTRADA',//)
READ(*,*)TF
WRITE(*,13)
13 FORMAT(10X,'CAPACIDAD CALORIFICA',//)
READ(*,*)CP
WRITE(*,14)

```

```

14  FORMAT(10X,'DH (DE RACCION)',//)
    READ(*,*)DH
    WRITE(*,15)
15  FORMAT(10X,'DENSIDAD',//)
    READ(*,*)D
    WRITE(*,16)
16  FORMAT(10X,'CAUDAL (MOL/LT)=' ,//)
    READ(*,*)CAF
    GO TO 67
100 WRITE(*,63)
63  FORMAT(10X,'TEMPERATURA',//)
    READ(*,*)T
67  WRITE(*,64)
64  FORMAT(10X,'TIEMPO DE RESIDENCIA',//)
    READ(*,*)THETA
50  RETURN
    END
    SUBROUTINE RTAC
    COMMON/TIRE/THETA
    COMMON/COVERE/RK(4)
    CALL COVEL
    DIV=1.0+RK(1)*THETA+RK(2)*THETA+RK(3)*THETA+RK(1)*RK(3)*THETA**2
    XA=1-((1+RK(2)*THETA+RK(3)*THETA)/DIV)
    XB=(RK(1)*THETA)/DIV
    XC=(RK(1)*RK(3)*THETA**2)/(DIV*(1.0+RK(4)*THETA))
    XD=(RK(1)*RK(3)*RK(4)*THETA**3)/(DIV*(1.0+RK(4)*THETA))
    WRITE(*,100)
100  FORMAT(15X,'RESULTADOS' ,/,15X,'*****',//)
    WRITE(*,1)XA,XB,XC,XD
    1  FORMAT(5X,'XA=' ,F10.4 ,/,5X,'XB=' ,F10.4 ,/,5X,'XC=' ,F10.4 ,/,5X,
1'XD=' ,F10.4 ,//)
    RETURN
    END
    SUBROUTINE RTACN
    COMMON/TIRE/THETA
    COMMON/COVERE/RK(4)
    CALL COVEL
    WRITE(*,4)
4  FORMAT(10X,'FRACCION DE ESPACIOS MUERTOS (M)=0.2',//)
    W=.2
    LAL=1.0+((RK(1)+RK(2)+RK(3))*THETA*(1.0-W))+RK(1)*RK(3)*((1.0-W)
1**2)*(THETA**2)
    XA=((1.0+((RK(2)+RK(3))*THETA*(1.0-W))/LAL))-1.0
    XB=((RK(1)*THETA*(1.0-W))/LAL)
    XC=(RK(3)*RK(1)*(THETA**2)*(1.0-W)**2)/(1.0+(RK(4)*THETA*(1.0-W)
1*LAL))
    XD=(RK(1)*RK(3)*RK(4)*(THETA**3)*(1.0-W)**3)/(1.0+(RK(4)*THETA
1*(1.0-W)*LAL))
    WRITE(*,100)
100  FORMAT(15X,'RESULTADOS' ,/,15X,'*****',//)
    WRITE(*,5)XA,XB,XC,XD
    5  FORMAT(5X,'XA=' ,F10.4 ,/,5X,'XB=' ,F10.4 ,/,5X,'XC=' ,F10.4 ,/,5X,
1'XD=' ,F10.4 ,//)
    RETURN
    END
    SUBROUTINE RTACAD
    COMMON/TIRE/THETA
    COMMON/INDICE/IOP
    COMMON/COVER/RKA(4)
    COMMON/VAL/X(2)

```

```

CALL NRMV
CALL COVELAD
IF(IOP.EQ.3)then
W=1.0
go to 3
endif
W=0.8
3 DIV=1.0+RKA(1)*THETA*W+RKA(2)*THETA*W+RKA(3)*THETA*W+RKA(1)
1*RKA(3)*(W**2)*(THETA**2)
XB=RKA(1)*THETA*W/DIV
XC=RKA(1)*RKA(3)*(W**2)*(THETA**2)/(DIV*(1.0+RKA(4)*THETA*W))
XD=(RKA(1)*RKA(3)*RKA(4)*(W**3)*(THETA**3))/(DIV*(1.0+RKA(4)
1*THETA*W))
WRITE(*,1)
1 FORMAT(15X,'RESULTADOS',/,15X,10(' '),//)
WRITE(*,2)X(0),XB,XC,XD,X(1)
2 FORMAT(5X,'XA=',F10.4,/,5X,'XB=',F10.4,/,5X,'XC=',F10.4,/,5X,
1'XD=',F10.4,/,5X,'Tf=',F10.4,//)
RETURN
END
SUBROUTINE COVEL
COMMON/FAPRE/A(4)
COMMON/ENAC/E(4)
COMMON/COVERE/RK(4)
COMMON/TEM/T
R=1.987
DO 1 I=1,4
1 RK(I)=A(I)*EXP(-E(I)/(R*T))
RETURN
END
SUBROUTINE COVELAD
COMMON/FAPRE/A(4)
COMMON/ENAC/E(4)
COMMON/ADI/TF,CP,DH,D
COMMON/COVER/RKA(4)
COMMON/VAL/X(2)
DIMENSION PSI(4),RF(4)
R=1.987
TAO=X(1)/TF
DO 1 I=1,4
PSI(I)=E(I)/(R*TF)
RF(I)=A(I)*EXP(-E(I)/(R*TF))
RKA(I)=RF(I)*EXP(-PSI(I)*(1/TAO-1))
1 CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE NRMV
COMMON/VAL/X(2)
DIMENSION A(5,5),F(2)
IT=0.0
N=2
N=N-1
WRITE(*,1)
1 FORMAT(10X,'VALOR INICIAL',//)
TL=0.00000001
WRITE(*,200)
200 FORMAT(5X,'XA=X(0)',/, ' T(Inicial)=X(1)',//)
DO 2 I=0,N
2 READ(*,*)X(I)
8 IT=IT+1.0

```

```

DO 3 I=0,N
DO 3 J=0,N
X(J)=X(J)-.00001
CALL FN(F)
Y1=F(I)
X(J)=X(J)+.00002
CALL FN(F)
Y2=F(I)
A(I,J)=(Y2-Y1)/.00002
X(J)=X(J)-.00001
3 CONTINUE
CALL FN(F)
DO 4 I=0,N
4 A(I,N+1)=F(I)
CALL GAUSS(A,N)
DO 5 I=0,N
5 X(I)=X(I)-A(I,I)
CALL FN(F)
E0=0.0
DO 6 I=0,N
6 E0=E0+(F(I)**2)
WRITE(*,7)E0
7 FORMAT(10X,F10.7)
IF(E0.LE.TL) GO TO 9
GO TO 8
9 WRITE(*,10)E0
10 FORMAT(10X,'ERROR=',D10.7,/)
END
SUBROUTINE GAUSS(A,N)
DIMENSION A(5,5)
DO 15 I=0,N-1
L=-1
DO 12 J=N,I,-1
IF(A(J,J).NE.0)GO TO 100
100 L=J
12 CONTINUE
IF(L.EQ.-1)GO TO 110
IF(L.NE.1)GO TO 13
13 CALL CONVER(N,L,A)
DO 15 J=I+1,N
Z=A(J,I)/A(I,I)
DO 15 K=0,N+1
A(J,K)=A(J,K)-(Z*A(I,K))
15 CONTINUE
IF(A(N,N).EQ.0)GO TO 110
A(N,N)=(A(N,N+1))/(A(N,N))
DO 17 I=N-1,0,-1
P=0.0
DO 16 J=I+1,N
P=P+A(I,J)*A(J,J)
16 CONTINUE
A(I,I)=(A(I,N+1)-P)/(A(I,I))
17 CONTINUE
RETURN
110 WRITE(*,19)
19 FORMAT(10X,' EL SISTEMA NO TIENE SOLUCION UNICA',/)
STOP
END
SUBROUTINE CONVER(N,L,A)
COMMON/VAR/I,K

```

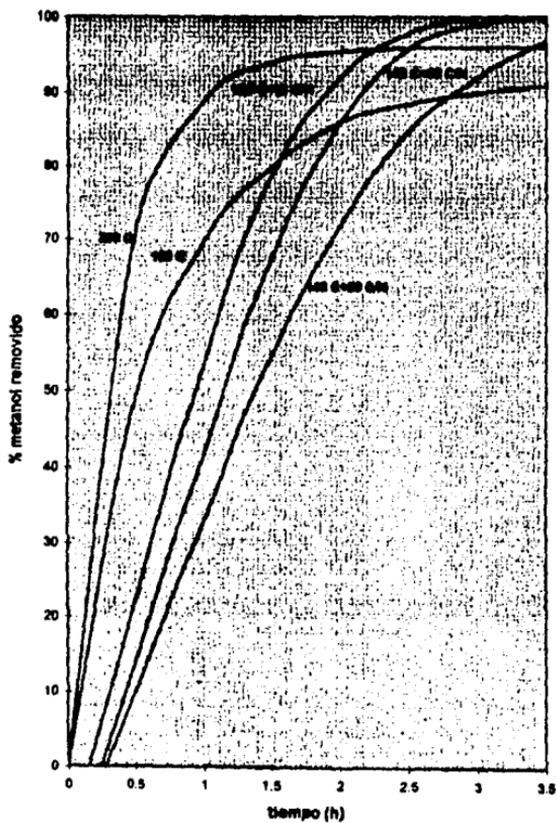
```

    DIMENSION A(5,5)
DO 18 K=0,N+1
T=A(I,K)
A(I,K)=A(L,K)
A(L,K)=T
18 CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE FN(F)
COMMON/INDICE/IOP
COMMON/COVER/RKA(4)
COMMON/VAL/X(2)
COMMON/ADI/TF,CP,DH,D
COMMON/TIRE/THETA
COMMON/CAUDAL/CAP
DIMENSION F(2)
IF(IOP.EQ.3) then
W=1.0
go to 1
endif
W=0.8
1 CALL ZAZ
F(0)=(X(0)*((RKA(1)*THETA*W)/(1.0+RKA(2)*THETA*W+RKA(3)*THETA
1*W)+(RKA(1)/RKA(2))))-(((CP*D)/(THETA*W*DH*CAP))*((TF-X(1))/
2RKA(2)))
F(1)=X(0)-((1+RKA(2)*THETA*W+RKA(3)*THETA*W)/(1+(RKA(1)+RKA(2)+
1RKA(3))*THETA*W+(RKA(1)*RKA(3)*(THETA**2)*(W**2))))
RETURN
END
SUBROUTINE ZAZ
COMMON/FAPRE/A(4)
COMMON/ENAC/E(4)
COMMON/ADI/TF,CP,DH,D
COMMON/COVER/RKA(4)
COMMON/VAL/X(2)
DIMENSION PSI(4),RF(4)
R=1.987
TAO=X(1)/TF
DO 1 I=1,4
PSI(I)=E(I)/(R*TF)
RF(I)=A(I)*EXP(-E(I)/(R*TF))
1 RKA(I)=RF(I)*EXP(-PSI(I)*(1/TAO-1))
RETURN
END

```

ANALISIS DE RESULTADOS

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL PROGRESO DE LA REACCION

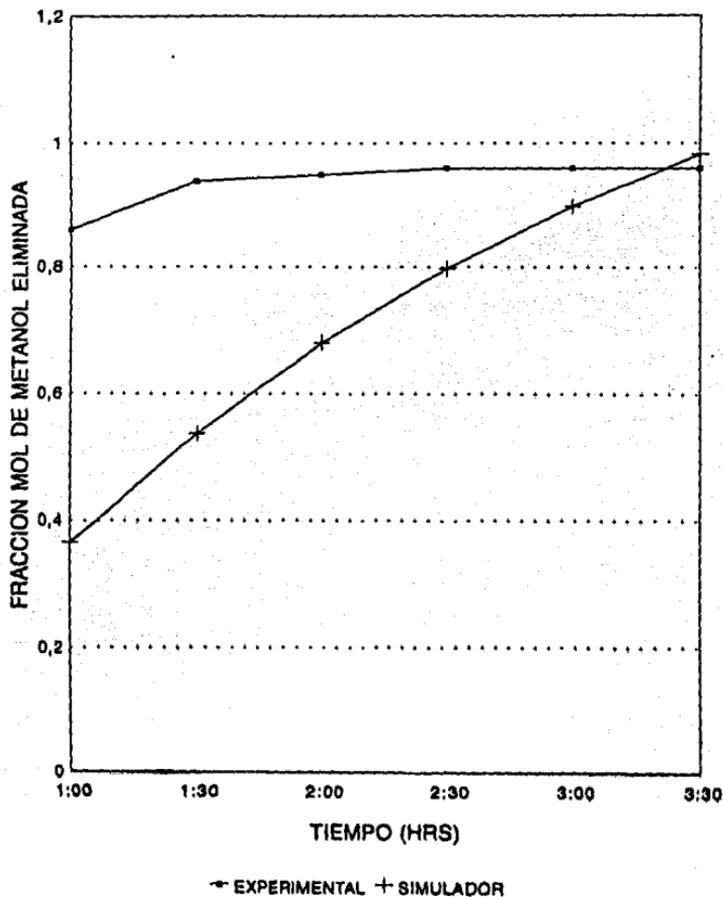


FUENTE: REFERENCIA 32

FIG. 5.1

CASO ISOTERMICO IDEAL

TEMPERATURA = 200 C

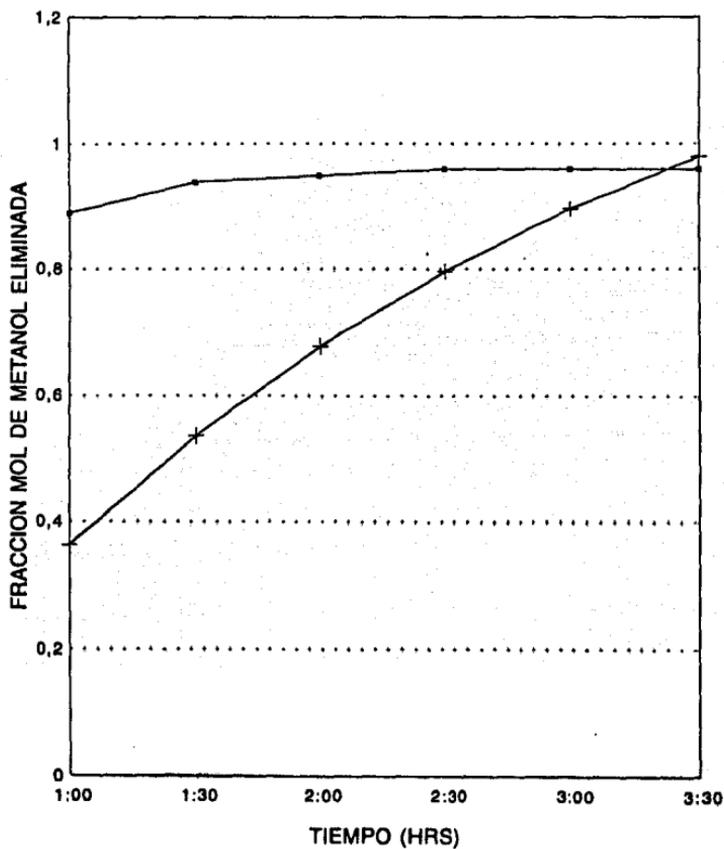


FUENTE: REFERENCIA 32

FIG. 6.2

CASO ISOTERMICO IDEAL

TEMPERATURA = 180 C



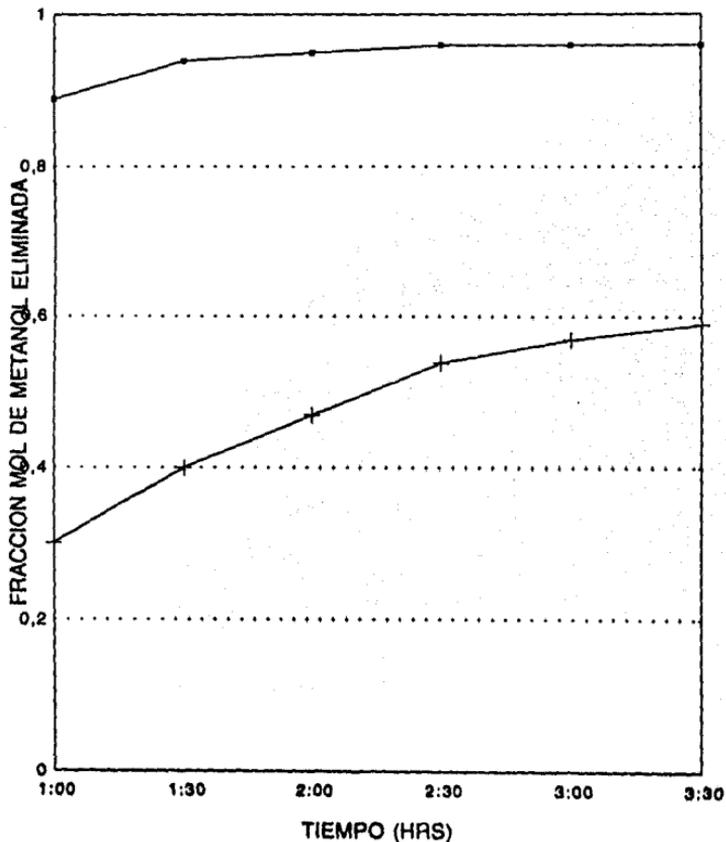
← EXPERIMENTAL + SIMULADOR

FUENTE: REFERENCIA 32

FIG. 6.3

CASO ISOTERMICO NO IDEAL

TEMPERATURA = 200 C



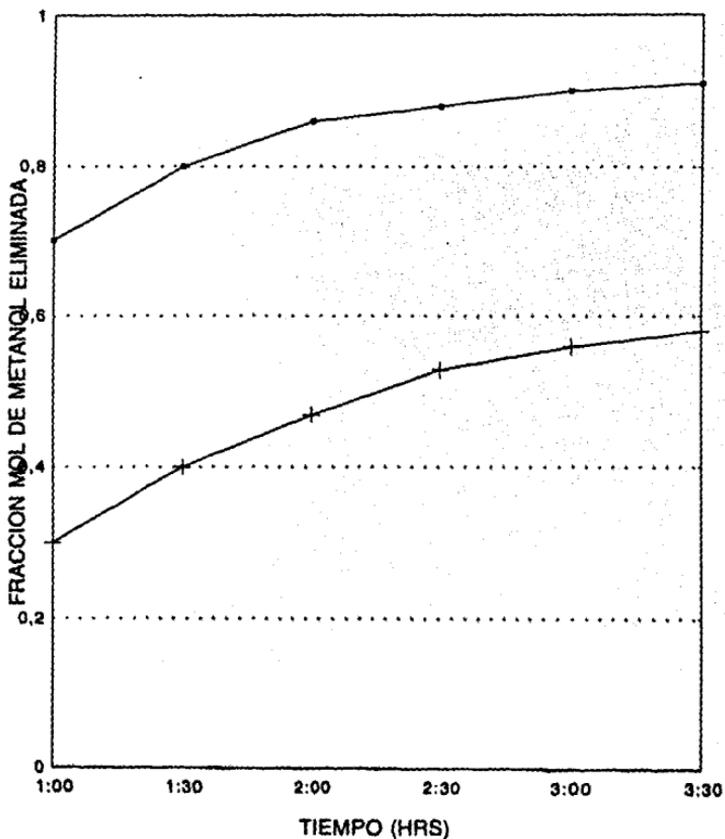
→ EXPERIMENTAL + SIMULADOR

FUENTE: REFERENCIA 32

FIG. 6.4

CASO ISOTERMICO NO IDEAL

TEMPERATURA = 180 C



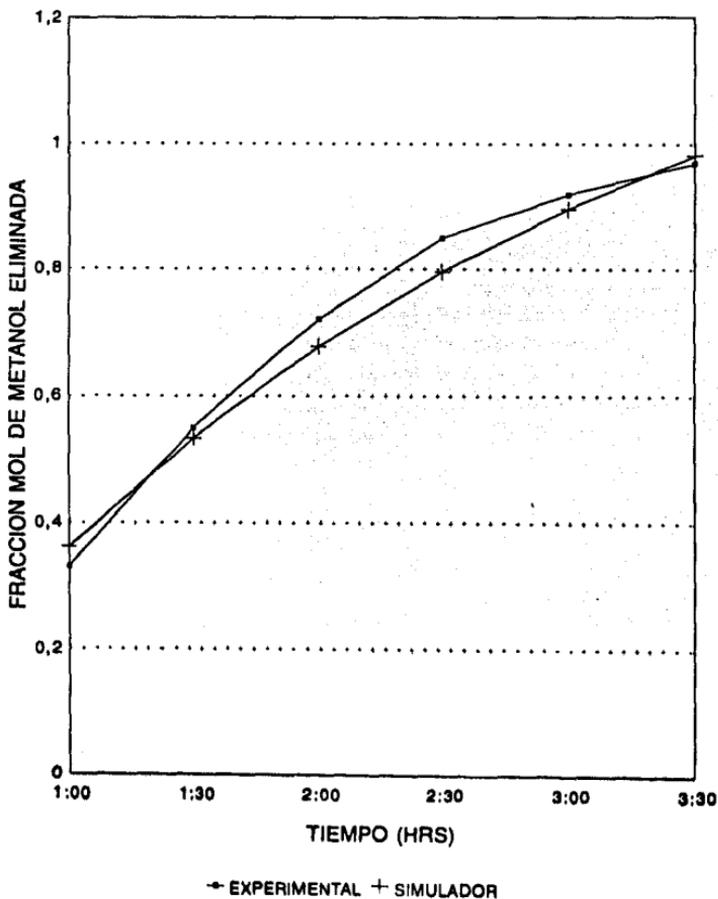
→ EXPERIMENTAL + SIMULADOR

FUENTE: REFERENCIA 32

FIG. 6.5

CASO ADIABATICO IDEAL

TEMPERATURA = 140 C+20 C/H

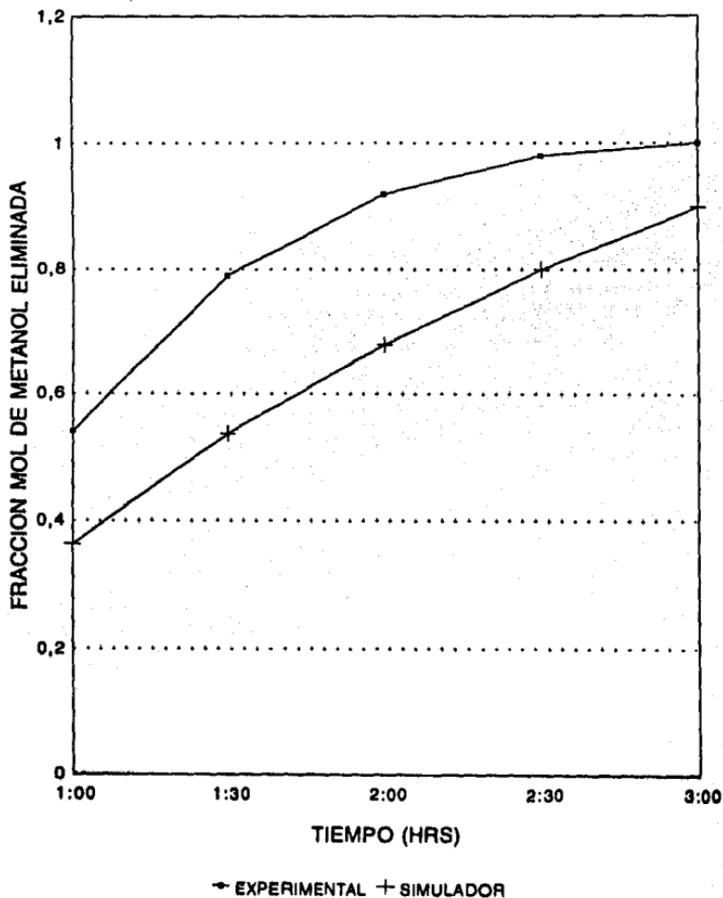


FUENTE: REFERENCIA 32

FIG. 6.6

CASO ADIABATICO IDEAL

TEMPERATURA = 150 C+30 C/H

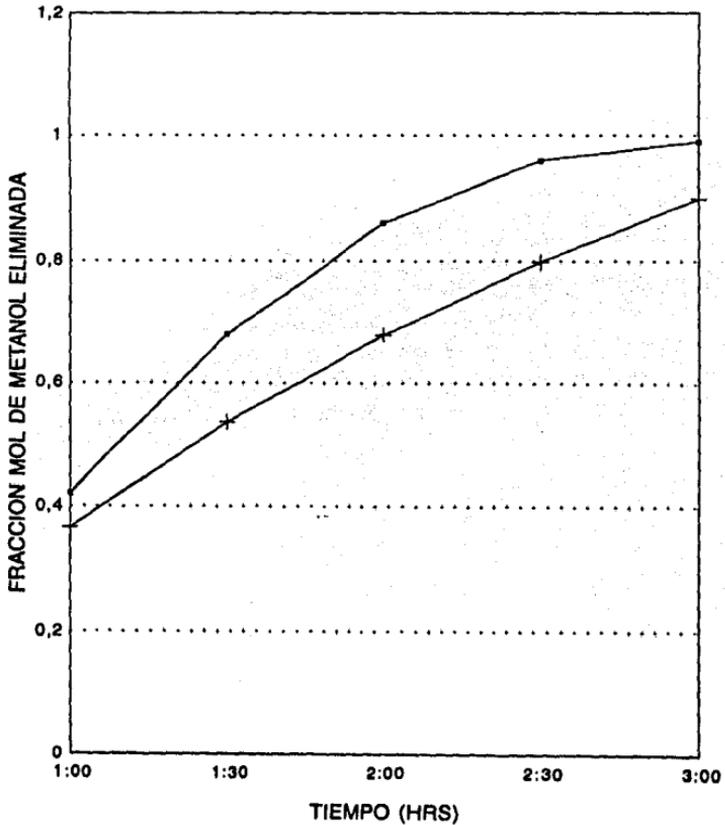


FUENTE: REFERENCIA 32

FIG. 6.7

CASO ADIABATICO IDEAL

TEMPERATURA = 140 C+30 C/H



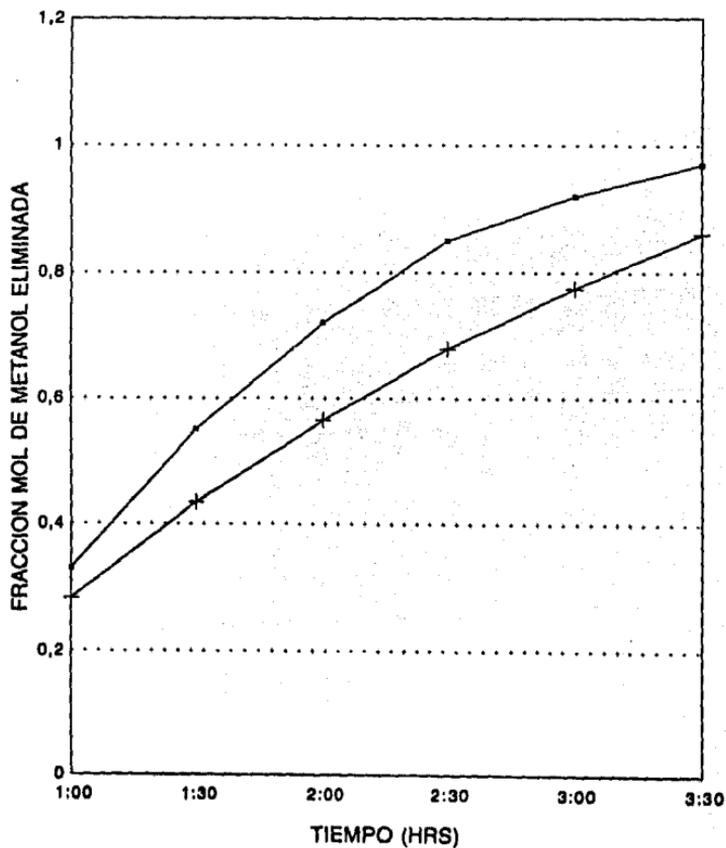
→ EXPERIMENTAL + SIMULADOR

FUENTE: REFERENCIA 32

FIG. 6.8

CASO ADIABATICO NO IDEAL

TEMPERATURA = 140 C+20 C/H



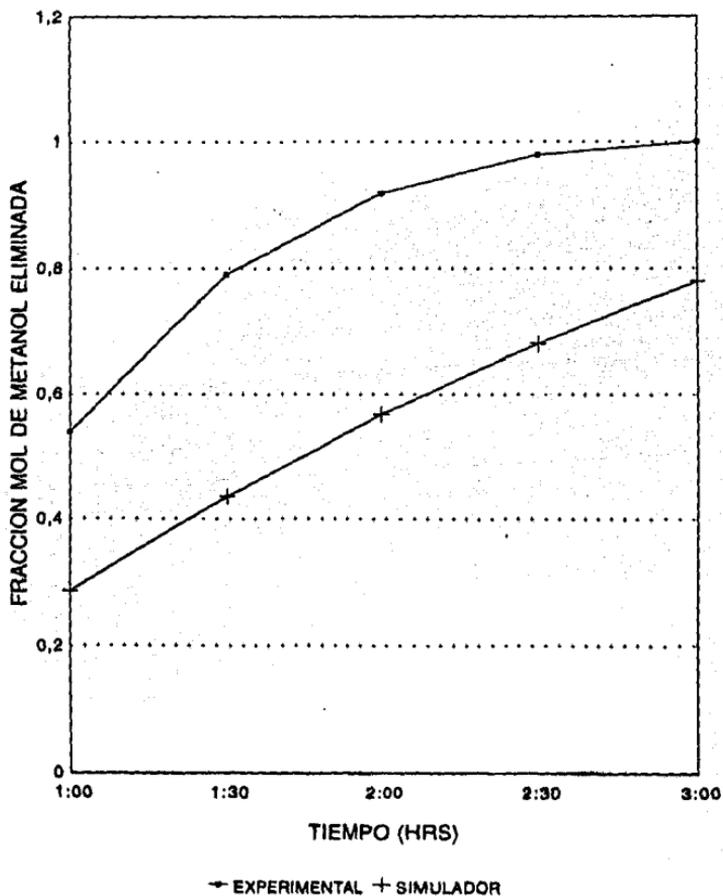
→ EXPERIMENTAL + SIMULADOR

FUENTE: REFERENCIA 32

FIG. 6.9

CASO ADIABATICO NO IDEAL

TEMPERATURA = 150 C+30 C/H

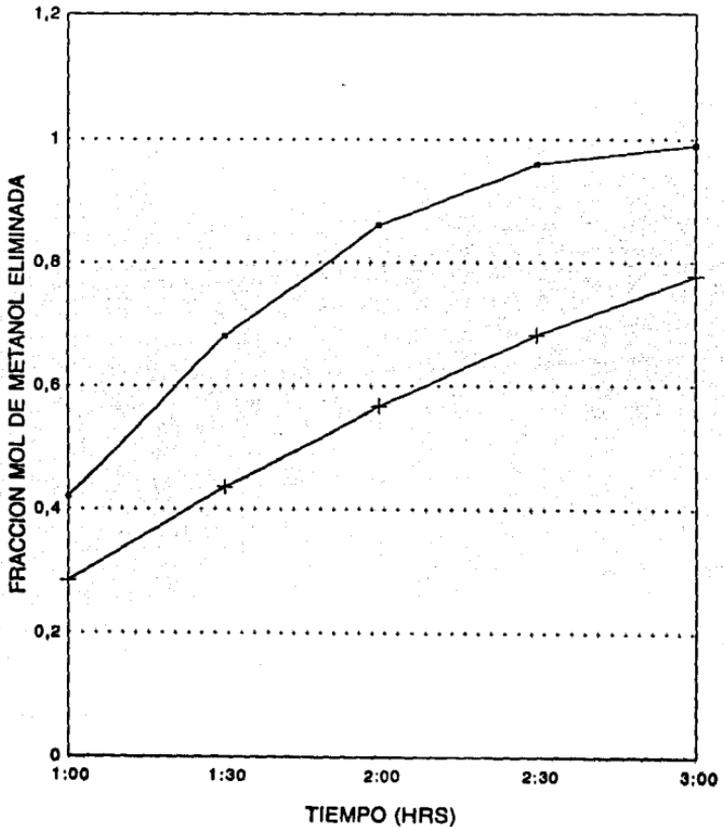


FUENTE: REFERENCIA 32

FIG. 6.10

CASO ADIABATICO NO IDEAL

TEMPERATURA = 140 C+30 C/H



• EXPERIMENTAL + SIMULADOR

FUENTE: REFERENCIA 32

FIG. 6.11

A N A L I S I S D E R E S U L T A D O S

Como ya se mencionó en la descripción del proceso de obtención del PET (tereftalato de polietileno) utilizando etilenglicol y dimetiltereftalato como materias primas, el metanol es un subproducto de la reacción de transesterificación que al ser eliminado de la mezcla desplaza el equilibrio de la reacción favoreciendo la formación de BHET que se alimentará a la prepolimerización. Por ello, el siguiente análisis se realiza comparando los resultados obtenidos del simulador con los reportados por la bibliografía, considerando la fracción mol de metanol eliminada al cabo del tiempo (con la fracción mol de metanol eliminada tendremos la cantidad de DMT que no ha reaccionado, siguiendo con ello el avance de la reacción).

Con base en lo anterior, se puede observar que los casos isotérmicos ideales para temperaturas de 200 °C y 180 °C modelados presentan una desviación con los reportados en la bibliografía, de alrededor del 59 % al comienzo de la reacción y conforme avanza en tiempo la variación se reduce hasta llegar a 2 % (Fig.6.2 y Fig. 6.3).

En los casos isotérmicos no ideales para las mismas temperaturas de 200 °C y 180 °C las variaciones van desde un 67 % al comienzo de la reacción hasta alcanzar un 36 % a las 3 horas y media de haber comenzado la reacción. Aunque estas variaciones pueden considerarse elevadas, hay que tomar en cuenta que la tendencia de los resultados en las Figuras 6.4 y 6.5 es casi la misma entre los resultados del simulador y los reportados por la bibliografía.

En los casos adiabáticos tanto ideales como no ideales se observa que cuando se maneja una temperatura inicial de reacción de 140°C y conforme va avanzando la reacción se aumentan 20°C por cada hora se ve beneficiado el simulador, al grado de que en el caso adiabático ideal se manejan variaciones de entre 9 % y 2 %. Sin embargo, es de considerar que aunque en los casos adiabáticos restantes (Figuras 6.7, 6.8, 6.10 y 6.11) las variaciones oscilan entre 30 % y 5 % aproximadamente se vuelve a observar que la tendencia entre las curvas es muy similar.

Cabe hacer notar que los tiempos de residencia manejados de hasta 3 horas y media, son tiempos de residencia reportados para la reacción de transesterificación, esto es importante aclararlo, dado que en el manejo de los datos cinéticos de la reacción los tiempos de residencia reportados como recomendables son de 6 horas, sólo que en este caso este tiempo se maneja para todo el proceso, es decir, reacción de transesterificación, reacción de prepolimerización y reacción de polimerización.

CONCLUSIONES

1.- Las condiciones isotérmicas ideales como no ideales no son los modelos adecuados para los reactores de transesterificación independientemente de la temperatura y tiempo de residencia manejados.

2.- Las condiciones adiabáticas ideales sólo a temperaturas de 140 °C con aumentos de 20 °C/h desplazan satisfactoriamente el equilibrio a los productos, siendo estas temperaturas las condiciones de operación en campo. A otras temperaturas las ecuaciones no ajustan los datos. La consideración de una agitación ideal favoreció al simulador.

3.- En el caso del reactor adiabático no ideal, la temperatura de 140 °C con aumentos de 20 °C/h también favoreció la formación de productos. A diferentes temperaturas no se ajustaron los datos. La presencia de los espacios muertos no favoreció al simulador.

4.- El simulador se ve sumamente afectado por los cambios de temperatura. No se puede considerar a la densidad y al C_p independientes de la temperatura para los intervalos manejados.

SUGERENCIAS

Incluir las relaciones que consideren los cambios de volumen dentro del reactor.

Determinar las ecuaciones de C_p que permitan considerar la dependencia del mismo con la temperatura.

Desarrollar las ecuaciones adecuadas que relacionen la concentración del catalizador como una variable importante.

Incluir en el balance de masa a los subproductos importantes formados en el transcurso de la reacción.

Desarrollar el simulador para las etapas de prepolimerización, polimerización y polimerización en fase fundida, siendo necesario de estudios experimentales para concluir con el trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Lewis F. Hatch y Sami Matar; "From Hydrocarbons to petrochemicals"; Hydrocarbon Processing; 59(1-2), 141-151 (1980).
- 2.- Smith, J.M.; "Chemical Engineering Kinetics"; 3 edición; Ed. McGraw Hill; (1980).
- 3.- Carberry, J. James; "Chemical & Catalytic Reaction Engineering"; 1 edición; Ed. McGraw Hill; (1976).
- 4.- Matar, Sami; "Petrochemicals"; Petrochemical Handbook; 56(11-12); 202-203, (1977).
- 5.- Froment & Bischoff; "Reactor Analysis & Design"; 2 edición; Ed. Willey; (1990).
- 6.- Levenspiel, Octave; "Chemical Reaction Engineering; an Introduction to the design of chemical reactors"; New York; 2-7, 21-22, 28, 98, 101, 107, 125, 127, 133, 139, 211-212, 221, 226, 290, 293.
- 7.- Boundar, M; "Cinética de los Procesos Químicos"; Ed. Alhambra; España (1974).
- 8.- Aris, Rutherford; "The optimal design of chemical reactors; a study in dynamic programming"; New York Academic; 158-227, 229-256.
- 9.- Denbigh, Kenneth George; "Chemical Reactor Theory; an introduction by Kenneth Denbigh"; Cambridge University; 64, 67, 71, 122.
- 10.- K. J. Laidler; "Cinética de Reacciones"; Ed. Alhambra; 2; Madrid España (1972).
- 11.- Blanco Alvarez, Jesus; "Diseño de Reactores Químicos"; 1ra. Edición; México, Ed. Trillas, S. A.; 34, 38, 45, 48, 70 (1978).
- 12.- Toshiyuki Tami and Kichiji Enoki; "Make BHET without solvents"; Hydrocarbon Processing; 49 (11); 146-150 (1970).
- 13.- O. Levenspiel; "El Omnilibro de los Reactores Químicos"; Ed. Reverté; Barcelona España (1986).
- 14.- Lewis F. Hatch; "From Hydrocarbons to Petrochemicals"; Hydrocarbon Processing; 59(1-2); 211-219 (1980).

- 15.- "Encyclopedia of Chemical Technology "; Ed. by Raymond E. Kirk & Donald F. Othmer; U.S.A. (1985).
- 16.- Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana; 150-151, 166-167, 234-235, 237, 239 (1992).
- 17.- PCI, Paraxylene and Derivatives Consulting Service; 16 (1993).
- 18.- PCI, Ethylene Oxide and Glicol Consulting Service; 16 (1993).
- 19.- CANAINTEX; "Memorias Estadísticas de la Cámara Nacional de la Industria Textil"; 48 (1992).
- 20.- Fuente Directa (FISISA).
- 21.- Narses Barona y H. William Prengle, Jr.; "Design Reactors this way for liquid-phase processes; Part. 1; types, design factors, selection and scale-up"; Hydrocarbon Processing; 63-70 (1973).
- 22.- Hill E. S. Fiber Industries; "Polyester Fibers"; Encyclopedia of polymer Science & Technology; Ed. Board Interscience publishers a Division of John Wiley and Sons. Inc.; 6.8.11 (1969).
- 23.- Narsen Barona y H. William Prengle, Jr.; "Design Reactors this way for liquid-phase processes; Part.2; selection processes, design procedures and examples"; Hydrocarbon Processing; 73-89 (1973).
- 24.- Dickey, David S.; "Succeed at Stirred-Tank-Reactor Design"; Chemical Engineering Progress; 22-31 (1991).
- 25.- Fasano, J.B. y Penney, W.R.; "Cut Reaction By-products by Proper Feed Blending"; Chemical Engineering Progress; 46-51 (1991).
- 26.- Nowicki, Paul L.; "Improve Reactor Control"; Chemical Engineering Progress; 32-36 (1991).
- 27.- Barandiarn, M. J. y Asya, J. M.; "Kinetic Analysis of the transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol in a Semibatch Reactor"; Journal of Polymer Science; 27; 4241-4255 (1989).
- 28.- Baker, R. Jim; "Motionless Mixers Stir Up New Uses"; Chemical Engineering Progress; 87; 32-38 (1991).
- 29.- Hicks, R. W. y Gates, C. E.; "Fluid Agitation in Polimer Reactors"; Chemical Engineering Progress; 71(8); 74-79 (1975).

30.- Difford, A. M. R. y Spencer, M. S.; "Catalyst Test Reactors"; Chemical Engineering Progress; 71(1); psg. 31-35 (1975).

31.- Rodriguez, Ferdinand; "Principios de Sistemas de Polímeros"; 2a. Edición; Ed. El Manual Moderno; México D.F.; 13-96 (1984).

32.- A. Whelan y J. L. Craft; "Developments in Plastics Technology-2"; Cap. 1; Ed. Elsevier Applied Science Publishers; Londres, Inglaterra; 1-41 (1986).

