

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**Estudio Técnico Económico y Diseño de un Reactor
para la Fabricación de Resinas Acrílicas Estirenadas.**

JOSE ANTONIO IBARGUENGOYTIA ORTIZ

1 9 6 9



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.

JURADO :

PRESIDENTE : ADALBERTO TIRADO ARROYAVE

VOCAL : EDUARDO ROJO Y DE REGIL

SECRETARIO : ENRIQUE GARCIA LOPEZ

1er. SUPLENTE : HECTOR SOBOL ZASLAV

2do. SUPLENTE : FERNANDO ITURBE HERMANN

M E X I C O D. F.

SUSTENTANTE : JOSE ANTONIO IBARGUENGOYTIA ORTIZ

ASESOR DEL TEMA : ENRIQUE GARCIA LOPEZ

" Al volver en mí, después de una fuga a otra realidad, lo encuentro todo siempre más enredado de lo que estaba cuando lo dejé."

.....

C O N T E N I D O

CAPITULO I

INTRODUCCION , CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

CAPITULO II

GENERALIDADES SOBRE POLIMERIZACION

A) Relación entre propiedades y estructura molecular de los polímeros:

- 1) Asociación de Polímeros
- 2) Flexibilidad y Peso Molecular
- 3) Adhesión y Peso Molecular
- 4) Control del Peso Molecular

B) Vinyl Polímeros - Polímeros Acrílicos

1) Iniciación de Polimerización

a) Polimerización por radical libre :

Peróxidos

Azocompuestos

Fotosensibilizadores

Sistemas Redox

b) Polimerización Catiónica

c) Polimerización Aniónica

d) Polimerización Órgano-metálica

2) Métodos de Polimerización

a) Polimerización en Masa

b) Polimerización en Solución

c) Polimerización en Emulsión

d) Polimerización en Suspensión

CAPITULO III

COPOLÍMEROS ACRÍLICOS MODIFICADOS CON ESTIRENO

A) Efectos de cambios de Monómero

B) Polimerización en este tipo de Copolímeros

- 1) Polimerización por radical libre
- 2) Polimerización con Iniciadores Aniónicos
- 3) Polimerización Radical - Aniónica
 - a) Mecanismo
 - b) Cinética
- 4) Selección del método de iniciar la Polimerización.

C) Selección del método de Polimerización

CAPITULO IV

SELECCION DE MATERIA PRIMA

A) Monómeros

- 1) Selección en base al precio y propiedades impartidas a la película.
- 2) Funcionamiento de sus Inhibidores

B) Catalizadores - Iniciadores

- + 1) Ventajas y desventajas
- + 2) Consideraciones Económicas

C) Solventes

- 1) Efecto en las propiedades de la película
- 2) Características
- 3) Selección del solvente apropiado

CAPITULO V

CONTROL DE CALIDAD DE LA MATERIA PRIMA

A) Manejo y Almacenamiento

CAPITULO VI

VARIABLES DEL PROCESO

A) Condiciones y propiedades requeridas en el Polímero

B) Experiencias de Laboratorio

- 1) Relación de Solventes
- 2) Relación de Monómeros
- 3) Concentración de Catalizador
- 4) Tiempo de Adición

5) Tiempo de Reacción

C) Mecanismo de la reacción llevada a cabo

D) Progreso de la Reacción

CAPITULO VII

CAPACIDAD DE OPERACION

A) Ciclo estimado de operación

B) Capacidad de Operación por Lote - Año

CAPITULO VIII

CONDICIONES DE OPERACION

A) Proceso seguido

B) Equipo y Diagrama de Proceso

CAPITULO IX

DISEÑO DEL EQUIPO DE PROCESO

A) Reactor de Polimerización R-1

1) Volumen del Reactor

2) Dimensiones del Reactor

3) Espesor de pared del Reactor

a) Cilindro

b) Cabezas

4) Agitador del Reactor

a) Longitud de las aspas

b) Velocidad de agitación

c) Potencia del Motor

d) Potencia eléctrica consumida

5) Chaqueta de calentamiento

a) Altura

b) Condiciones de Vapor - Cantidad Total

Temperatura entrada

6) Aislamiento del Reactor

B) Sistema de condensación y reflujo del Reactor C-1

1) Datos de Diseño

2) Diseño del Condensador

a) Calor a eliminar

- b) Cantidad necesaria de agua
 - c) Temperatura media logarítmica
 - d) Coeficiente total de Transmisión de calor
 - Condensamiento
 - Subenfriamiento
 - e) Caldera de Presión - Tubos
 - Envoltorio
- 3) Ducto del reactor al condensador
- C) Sistema de alimentación del reactor
- D) Sistema de almacenamiento de los solventes
- 1) Tanque de Hidrocarburos Aromáticos
 - 2) Tanque de Alcohol Butílico
 - 3) Tanque de Acetato de Celosolve
- E) Selección de Equipo Secundario
- 1) Filtro F-1
 - 2) Torre de Enfriamiento de agua E-1
 - 3) Caldera de Vapor D-1
 - 4) Tubería y Bombas
 - a) Dimensiones, Diagrama Isométrico de la tubería.
 - b) Bomba de carga de solventes B-2
 - c) Bomba de carga de Monómeros B-1
 - d) Bomba de descarga del reactor B-3
 - e) Bomba de recirculación del agua de enfriamiento. B-4
 - f) Tubería de Vapor
 - g) Válvulas

CAPITULO X

ESTUDIO ECONOMICO

- A) Costo de el Equipo de Proceso
- B) Capital de Inversión
 - 1) Capital fijo
 - 2) Capital de Trabajo

C) Costo de Producción

- 1) Gastos fijos anuales
- 2) Gastos variables anuales
- 3) Gastos variables anuales y Capacidad de Producción
- 4) Costo y Capacidad de Producción
- 5) Costo unitario anual de Producción.

D) Gráficas de Punto de Equilibrio.

B I B L I O G R A F I A

C A P I T U L O I

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

Se ha dado en designar con el nombre de Resinas, a aquellos productos obtenidos de la polimerización de elementos unitarios llamados Monómeros, formando compuestos de alto peso molecular.

La resina, hacia cuya fabricación enfocamos este trabajo, es un copolímero de tipo Acrílico modificado en su estructura con Estireno. Los Monómeros Acrílicos al polimerizarse dan origen a productos Termoplásticos, pero si ésta polimerización se lleva a cabo en presencia de Estireno, Acido Acrílico, Acido Metacrílico, Etc., se formarán productos Termoestables. Así mismo, las excelentes propiedades impartidas a la película, por los monómeros Acrílicos, son notablemente mejoradas, sobre todo en lo que se refiere a resistencias al impacto y rayado, y adhesión al sustrato.

Este tipo de resinas se ha venido utilizando, con gran éxito, en los E.E.U.U., en la industria de pinturas, como base esencial de los Esmaltes Acrílicos utilizados en la Industria Automotriz.

El presente trabajo está dirigido al establecimiento de un proceso para la fabricación de las resinas Acrílicas modificadas con Estireno, para uso en Esmaltes Acrílicos, quedando establecido el proceso, en función de :

a) Propiedades requeridas en la resina.

- b) *Propiedades impartidas a la película por cada uno de los monómeros Acrílicos existentes en el mercado.*
- c) *El promotor requerido para iniciar la reacción.*
- d) *El procedimiento de polimerización adecuado.*
- e) *El medio apropiado para realizar la reacción.*
- f) *Tiempos y Condiciones de Reacción.*
- g) *Servicios secundarios requeridos.*

Una vez establecido dicho proceso, se procederá a diseñar y seleccionar el equipo apropiado para el mismo; según una capacidad de operación estimada tomando en cuenta el contenido prometido de resina en un ensayo, y el aumento en la producción anual, lo cual estará supeditado al crecimiento de la Industria Automotriz Nacional.

Partiendo del conocimiento del Equipo y Materias Primas requeridos para efectuar el proceso, se realizará un estudio Económico, encaminado a fijar la Capacidad de Operación mínima que nos permita operar con una rentabilidad aceptable; estableciéndose para éste propósito, puntos de equilibrio Económico a diferentes precios de venta del Producto.

CONCLUSIONES

Para fabricar resinas Acrílicas modificadas con Estireno, utilizamos un proceso intermitente, simple, de polimerización, en solución con solventes orgánicos, con Peróxido de Diterbutilo como promotor de la reacción y Estireno, Metil Metacrilato, n Butil Acrilato y Acido Metacrílico como monómeros de la reacción de Polimerización, la cual es de carácter fuertemente exotérmico.

La resina así obtenida presenta excelentes propiedades de : Transparencia, resistencia a la luz, estabilidad dimensional, durabilidad, resistencia a agentes químicos, flexibilidad, dureza, resistencia al rayado, resistencia a la tensión, resistencia al rayado, adhesión, poca reactividad con pigmentos, etc., las cuales facilitan su posterior aplicación en la fabricación de esmaltes para uso Automotriz.

La capacidad de operación, estimada en función del crecimiento de la Industria Automotriz Nacional, varía de 305600 l., en el primer año de producción (1970), a 495025 l. en 1976 (Año en el que se estima, el producto será obsoleto); diseñándose el equipo para una capacidad tal, que satisfaga la demanda en éste último período. 1780 Kg./lote.

Se requiere del siguiente equipo de proceso :

Reactor para la polimerización, enchaquetado, calentado con vapor, con agitación mecánica, provisto de un sistema de alimentación y premezcla de los monómeros y

de un sistema de condensación y reflujo de los vapores producidos por el calor de reacción, así como de sistemas para descarga del polímero y registros de temperatura.

Y del siguiente equipo secundario :

- a) Tres tanques de almacenamiento para solventes, (Alcohol Bútilico, Acetato de Celosolue y Solvesse).
- b) Filtro para el producto terminado.
- c) Torre de enfriamiento de agua.
- d) Caldera de Vapor.
- e) Tubería y Bombas.

Del estudio Económico realizado se concluyen los siguientes puntos :

- 1) A precios de venta inferiores de \$9.00/Kg., el análisis de las ganancias obtenidas indica que son reducidas en relación a la inversión efectuada, y los puntos de equilibrio económico se establecen a muy altas capacidades de operación.
- 2) Al precio de venta establecido, de 9.50 \$/Kg., el análisis de costos de producción y ventas, augura magníficas ganancias desde el primer año de producción y así mismo nos permite operar sin pérdidas a capacidades mayores del 39.3% de la capacidad total de producción.
- 3) Con el aumento de capacidad, año a año, se observa un gran aumento en las ganancias obtenidas, debido a que el porcentaje de gastos fijos, dentro del costo total de producción, va disminuyendo.
- 4) El capital de inversión requerido es relativamente pequeño (\$1289289.70), y el proceso y manufactura de la resina no presentan problemas, asegurándose una magnífica rentabilidad de la Inversión.

R E C O M E N D A C I O N E S

Con el desarrollo de la Industria Química Nacional, el precio de la Materia Prima, necesaria para el proceso, irá disminuyendo, y con ello el margen de ganancias se verá aumentado.

Debido a la versatilidad del equipo diseñado, éste, mediante pequeñas adaptaciones, se puede utilizar para fabricar muchos otros tipos de resinas de común aplicación en varias Industrias; sobre todo de Pinturas, además de la fabricación de una gran cantidad de recubrimientos Orgánicos e Inorgánicos, cuyo mercado aún no se ha desarrollado en México. La fabricación de esta variedad de productos, se lograría aumentando los turnos diarios trabajados, a tres; con lo cual, los gastos fijos, que en el presente estudio solo se cargan a una variedad de Resina, en el futuro se verían notablemente disminuidos, al distribuirse entre varios tipos de Resinas, reduciéndose de esta manera el costo de Producción.

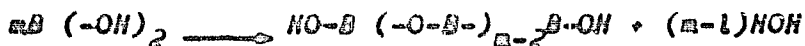
C A P I T U L O 11

GENERALIDADES SOBRE POLIMERIZACION

El término monómero, significaría, puristamente, una unidad molecular, y la adición consecutiva de varias unidades, nos llevaría a obtener un polímero.



Esta adición implicaría la eliminación de pequeñas unidades moleculares, como puede ser agua :



En muchos polímeros, las unidades fundamentales no son todas iguales, sino que están formados por dos o más tipos de moléculas, dando origen a sustancias llamadas copolímeros, para distinguirlos de los homopolímeros, que son los que tienen una sola clase de unidades fundamentales.

A) RELACION ENTRE PROPIEDADES Y ESTRUCTURA MOLECULAR DE LOS POLIMEROS.

La base de todos los recubrimientos es una capa adhesiva de material polimérico, la cual sirve como vehículo de la película del sustrato, y las propiedades de dicha película serán función directa de la estructura molecular del polímero.

Considerando al polímero como una larga cadena de unidades repetidas, en forma lineal o ramificada, observaremos que aparte de las propiedades de longitud y grosor de la cadena, ésta tiene una cierta flexibilidad, la cual está fuertemente relacionada con la rotación de las ligaduras que unen los carbonos de la molécula.

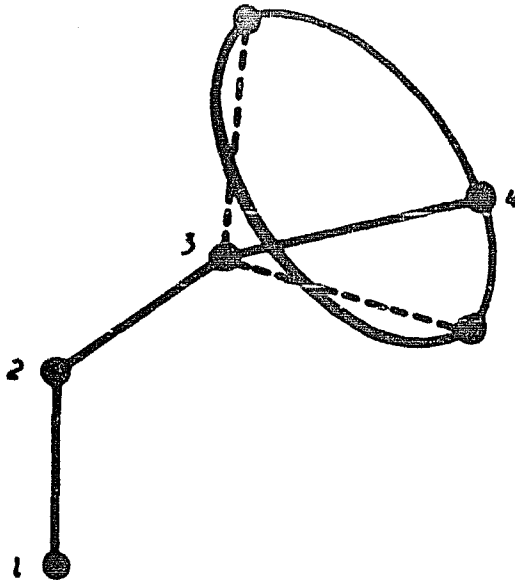


FIGURA 2-1

En la figura 2-1 se observa que debido a la libre rotación de las ligaduras entre los carbonos 1 y 3, el carbón 4 puede rotar libremente en un círculo perpendicular al plano del papel, mientras la distancia y ángulo entre los carbonos 1 y 3 se conservan. Debido a la interferencia entre los átomos de hidrógeno, algunas de las posiciones del carbón 4 en la órbita circular, no podrán ser obtenidas. Para cada una de las posiciones del cuarto átomo, existirán un sin fin de posiciones para un quinto átomo, lo que producirá una gran flexibilidad en la cadena. El cambio, en la cadena, de una a otra con-

formación depende de la energía térmica disponible, generándose, de ésta manera un movimiento de tipo Browniano.

Además del movimiento rotatorio de las ligaduras y debido a que la estructura más estable de la cadena es moderadamente extendida, ésta, en el momento de soltarse, regresa a su extensión estable, lo cual da origen a una flexibilidad del tipo de la del hilo.

Así pues, el tamaño y conformación de las cadenas, al rodearse por pequeñas moléculas en estado de solución, y de acuerdo a la temperatura del medio, es muy variable; y es ésta flexibilidad, ésta libertad de movimiento, lo que más caracteriza molecularmente a los polímeros, y lo que produce en ellos, propiedades tan importantes como la adhesión a la superficie sobre la cual fueran aplicados.

A-1 ASOCIACION DE POLÍMEROS

Aun cuando tomáramos una muestra al azar de una sección de un polímero, ésta sería demasiado grande para mostrarnos cual es la distribución de sus cadenas. La naturaleza de ésta distribución al azar se describiría graficando, como una función de la longitud de onda, a la fracción peso de la muestra. (Figura 2-2).

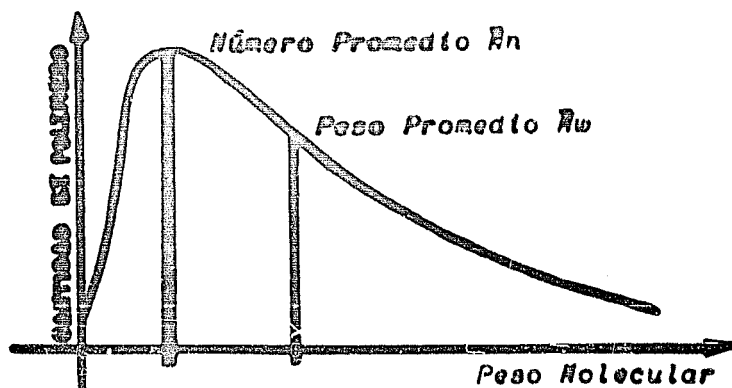


FIGURA 2-2

La figura anterior, indica, por su continuidad que las moléculas de todas las pesas moleculares, desde muy bajas hasta muy elevadas, se presentan en cantidades variables.

La relación entre el peso de la muestra y el número de moléculas en ella, queda expresado por el número promedio del peso molecular \bar{M}_n .

$$\bar{M}_n = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} \quad (2.1)$$

Donde N_i es el número de moléculas con peso M_i .

Las mediciones que pesen la contribución de cada molécula asociada con su masa a la masa total a la que contribuyeron todas, sin importar su peso molecular, reciben el nombre de peso promedio del peso molecular \bar{M}_w .

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_i^3 N_i}{\sum M_i^2 N_i} \quad (2.2)$$

donde : $M_i = M_i N_i \quad (2.3)$

La relación de \bar{M}_w/\bar{M}_n nos da la medida de la amplitud de la longitud de la cadena. Relaciones con valores de 1, indicarían que todas las moléculas tienen el mismo peso molecular, y valores de 1.5 a 5.0 son típicos para la mayor parte de los Polímeros.

De todo lo antes dicho, deducimos que todas las propiedades tienen relación directa con el peso molecular del polímero; pero esto solo es cierto en propiedades como viscosidad, porcentaje de sólidos, etc., pero no es cuaple para propiedades como: dureza, resistencia a solventes, resistencia al intemperismo, rigidez, etc., en las cuales su mejora con el aumento del peso molecular solo se realiza hasta un determinado punto, a partir del cual, decrecen. Este tipo de propiedades son particularmente sensibles a los componentes de más bajo peso molecular en la distribución, y acerca de esto, el \bar{M}_n nos da la mejor información.

Así pues el peso molecular no debe ser ni muy bajo, ni muy alto (En especial en pinturas automotivas), lo cual se logra aumentando la \bar{M}_n y disminuyendo la \bar{M}_w , es decir uniformando el peso molecular de los monómeros empleados, todo lo que sea posible.

Hasta ahora no hemos tomado en cuenta que el polímero puede existir como sólido o como líquido, habiendo siempre una transición del líquido al sólido por evaporación del solvente volátil. Debido a que los polímeros a los que aquí hacemos mención, se encuentran en estado líquido asociado con un solvente volátil, sólo relectenaremos la estructura molecular de éstos con algunas de sus propiedades más interesantes.

A-2 FLEXIBILIDAD Y PESO MOLECULAR

La temperatura de transición al vidrio, para el caso de resinas acrílicas, depende del alcohol usado en la formación del éster monomérico. El problema a resolver en la formulación de una resina, será pues, la selección del sistema correcto que nos de la mayor dureza a un mismo nivel de flexibilidad, pues la temperatura de transición al vidrio T_g , aumenta al aumentar la dureza, disminuyendo al mismo tiempo la flexibilidad.

La selección de un sistema apropiado y balanceado, la lograremos utilizando la siguiente ecuación :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (2.4)$$

Donde T_{g1} y T_{g2} son las temperaturas de transición de los homopolímeros, W_1 y W_2 son las fracciones peso en el copolímero y T_g es la temperatura de transición al vidrio de aquel polímero - teórico - que nos daría la dureza y flexibilidad del copolímero deseado. A continuación se da una tabla de las temperaturas de transición al vidrio de los principales polímeros acrílicos:

T A B L A 2.1

TEMPERATURAS DE TRANSICION AL VIDRIO / POLIMEROS ACRILICOS

Polimetilmetacrilato	105°C
Poliisobutilmetacrilato	65°C
Poli n Butilmetacrilato	22°C
Poli n Hexilmetacrilato	-2°C
Polimetilacrilato	-9°C
Poliisobutilacrilato	-22°C
Poli n butilacrilato	-56°C
Poli 2, Etil Hexilacrilato	-70°C

Otra posibilidad, para obtener la flexibilidad deseada, podría ser el usar plastificantes derivados del ácido ftálico, como el Butil Benzil Ftalato.

A-3 ADHESION Y PESO MOLECULAR

Como para obtener una buena adhesión, es de primordial necesidad, un buen contacto entre las superficies por adherirse, lo cual a su vez requiere de una gran libertad en el movimiento molecular, llegamos a la conclusión de que la mejor adhesión es obtenida, al trabajar por encima de las temperaturas de transición al vidrio.

A-4 CONTROL DEL PESO MOLECULAR

La variación del peso molecular es básicamente función de cuatro puntos, cuyo control implicaría el control del peso molecular obtenido :

Temperatura:

A mayor temperatura de polimerización, menor será el peso molecular del polímero obtenido.

Concentración de Catalizador:

Grandes concentraciones de catalizador, producen una disminución en el peso molecular obtenido.

concentración de monómeros:

La concentración de monómeros, así como su peso molecular y afinidad entre sí, implican la relación más directa con el peso molecular del polímero obtenido.

Agentes de Transferencia de cadena:

Señ materiales que producen radicales libres con facilidad, los cuales se unen a la cadena del polímero en formación, provocando la terminación del crecimiento de la cadena. Tiene por objeto reducir el peso molecular del polímero a obtener. Entre los más usados se encuentra el cloroformo, tetracloruro de carbono, trifenil metano, dodecil mercaptano, etc.

B) VINIL FOLINEROS - POLINEROS ACRILICOS

Este tipo de polimerización se lleva a cabo a partir de muy diferentes monómeros, pero todos tienen la característica de tener algún radical libre en su molécula de tipo vinílico o acrílico.



En estricto apego de la terminología química, llamaríamos resinas vinílicas o acrílicas a todas aquellas que se derivaran de los etilénicos sustituidos.

Este radical etilénico forma parte de los ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico, los cuales son unidades fundamentales en resinas acrílicas.

Todas las resinas de tipo acrílico, son polímeros formados por adición, a diferencia de los polímeros formados por condensación y autooxidación, como en el caso de las resinas alquídicas o alclásticas.

La longitud de la cadena así formada, así como la infinita variedad de copolímeros que se pueden formar a partir de los mismos monómeros, determinan en términos generales, las propiedades de las resinas formadas.

T A B L A 2.2

UNIDAD MONOMERICA	POLINERO O RESINA
ESTER ACRILICO $-\text{CH}_2 - \underset{\text{O} \cdot \overset{\text{C}}{\text{O}} - \text{O} - \text{R}}{\text{CH}} -$	POLIACRILATOS
ESTER METACRILICO $-\text{CH}_2 - \underset{\text{O} \cdot \overset{\text{C}}{\text{O}} - \text{O} - \text{R}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} -$	POLINETACRILATOS
METIL METACRILATO $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{COOCH}_3$	POLINETIL METACRILATO
ESTIRENO $(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CH} = \text{CH}_2$	POLIESTIRENO

Por medio de éstas reacciones de adición, podemos obtener resinas que varían desde elastómeros de elongación de 1000 %, hasta sólidos que se pueden maquinar y aserrar.

B-1 INICIACION DE LA POLIMERIZACION EN POLINEROS ACRILICOS

La polimerización de los vinil monómeros, se efectúa en presencia de pequeñas cantidades de una gran variedad de productos, conocidos como iniciadores. Tomando en cuenta, que estos iniciadores generalmente intervienen en forma directa en la reacción, no sería propio referirnos a ellos, como catalizadores. Se cree que los catalizadores dan lugar a especies reactivas - iones o radicales libres - los cuales pueden adicionarse al doble enlace carbono - carbono, formando un nuevo ión o radical, que a su vez, se adiciona a otra unidad, formándose de ésta manera una cadena, la cual en mayor o menor extensión, forma parte del polímero final.

A continuación se describen los siguientes procesos de polimerización, atendiendo a la naturaleza química del iniciador:

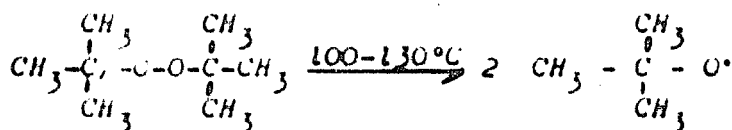
- Polimerización por radical libre.
- Polimerización Catiónica
- Polimerización Aniónica
- Polimerización Organometálica.

B-1-a POLIMERIZACION POR RADICAL LIBRE :

Los iniciadores empleados con mayor frecuencia son aquellos que durante una etapa de velocidad controlada, producen radicales libres como reactivos. Se distinguen principalmente cuatro sistemas de iniciación :

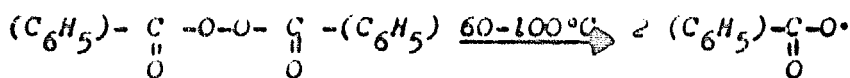
PEROXIDOS :

Este tipo de compuestos sufren descomposición térmica a temperaturas un poco superiores a la temperatura ambiente. Ejemplos de éste tipo de iniciadores son el peróxido de benzolito y el peróxido de di-terbutilo, los cuales se caracterizan por tener enlaces débiles del tipo O - O.



Peróxido Di-terbutilo

Radical Terbutóxilo

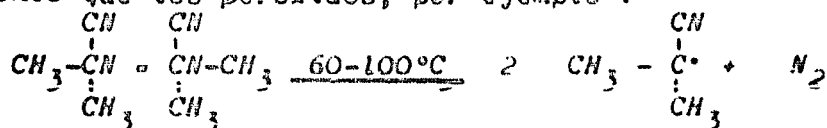


Peróxido de Benzolito

Radical Benzolitoxi

AZOCOMPUESTOS :

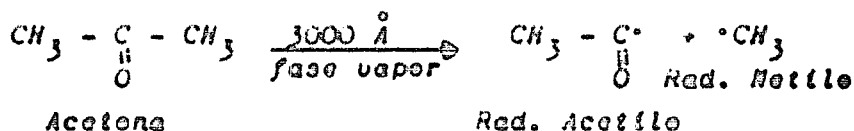
Su descomposición se realiza en las mismas condiciones que los peróxidos, por ejemplo :



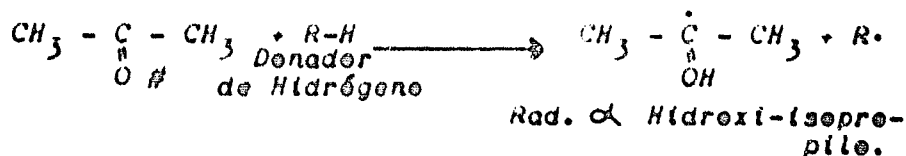
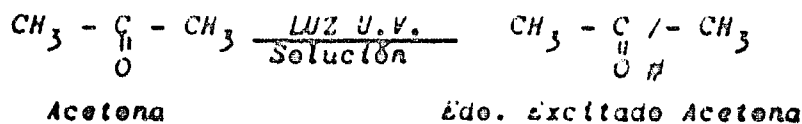
FOTOSENSITIZADORES :

Señ sustancias, generalmente de tipo cetónico, las cuales por absorción de luz, se descomponen o reaccionan con otras moléculas, dando radicales libres.

Existen dos tipos de reacciones fotoquímicas que producen radicales. La absorción de la luz visible o ultravioleta, produce suficiente energía en las moléculas, como para romper los enlaces químicos, y una posterior disociación da lugar a la formación de radicales libres. La longitud de onda de la luz, debe corresponder a una banda de absorción de la sustancia a descomponer.



En solución, la molécula de acetona no se rompe para dar radicales, pero éstos pueden producirse por reacción con las moléculas del disolvente, excitadas fotoquímicamente :



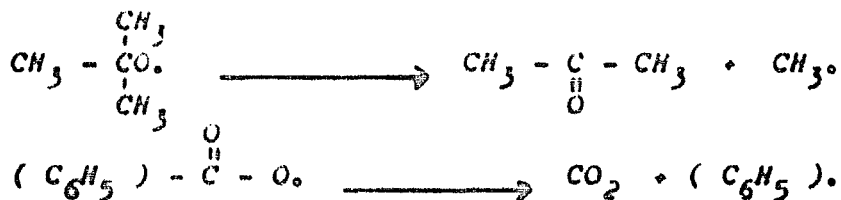
SISTEMAS REDOX :

Consiste en reacciones del tipo oxidación - reducción, por medio de iones orgánicos. En la reacción, éstos iones orgánicos, por medio de la transferencia de un electrón, producen un ión metálico y un radical libre :

la reacción se efectúa de la siguiente forma:

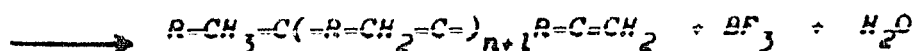
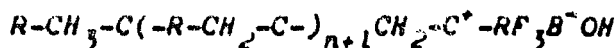
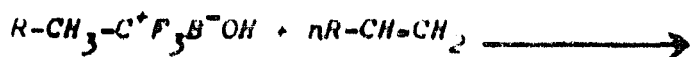


Los radicales producidos por los procedimientos anteriores, sufren en solución reacciones rápidas, y dentro de su corto tiempo de vida, pueden iniciar importantes reacciones con los otros constituyentes de la reacción. Algunas veces un radical producido en el proceso primario, sufre una reacción de fragmentación, produciéndose un radical más pequeño, y una molécula estable.



B-1-b POLIMERIZACION CATIONICA

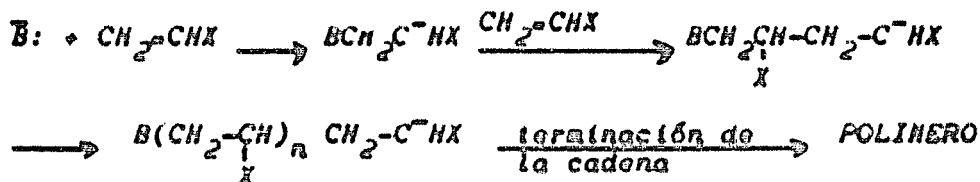
Los ácidos fuertes producen la polimerización de cierto número de utilil monómeros. Los productores de cadena son iones carbonio. Los iniciadores más usados, son ácidos de Lewis como el trifluoruro de boro, cloruro estánico, cloruro de aluminio, etc., unidos a una pequeña cantidad de promotor como el agua.



El (iso) buteno, estireno, butadieno, etc., se convierten en sus respectivos polímeros, por catalistas ácidos, pero el proceso no se ha generalizado tanto, como aquel que se lleva a cabo por radicales libres.

B-1-c POLIMERIZACION ANIONICA

Las bases fuertes \bar{B} ; inician la polimerización de los vinil polímeros que lleven sustituyentes aceptores de electrones X.

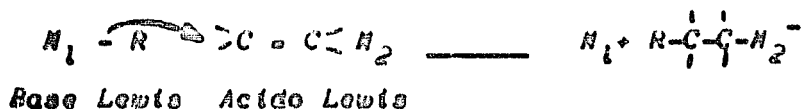


Este tipo de iniciación de polimerización, se utiliza poco en la práctica, debido a que los pesos moleculares obtenidos son bajos.

B-1-d POLIMERIZACION ORGANOMETALICA

Este tipo de iniciadores, es una mezcla de alquilos de metales alcalinos, generalmente aluminio con varios haluros metálicos, como el tetracloruro de titanio. En general se utilizan para efectuar polimerizaciones a bajas temperaturas, mejorándose notablemente el estado, o la configuración cristalina del polímero.

Aun cuando se conoce muy poco sobre éste tipo de iniciación, se supone sea un ataque ácido - base de Lewis, sobre grupos alkenos. En la siguiente reacción, M se refiere a los compuestos metálicos :



Este tipo de iniciadores, fue descubierto por

Ziegler. Casi ningún alqueno terminal puede polimerizarse con los iniciadores Ziegler, pues éstos grupos funcionales interviene en la acción del catalizador.

B-2 METODOS DE POLIMERIZACION

Los Esteros acrílicos monoméricos pueden ser polimerizados por uno de los siguientes métodos:

- a) Polimerización en masa
- b) Polimerización en solución
- c) Polimerización en emulsión
- d) Polimerización en suspensión

Las características del polímero requerido, y su uso será lo que nos indique el método a seguir, siendo así como la polimerización en masa se utiliza en la obtención de polímeros rígidos, el método de solución para obtener polímeros disueltos en algún solvente, el método de emulsión para obtener resinas del tipo "latex", etc.

Debido a que la resina a la aquí hacemos mención será utilizada en la industria de pinturas, requeriremos de una resina disuelta o al estado de solución en algún solvente volátil, por lo cual nos referiremos más extensamente al método de solución.

B-2-a POLIMERIZACION EN MASA

Al reactor se cargan puros monómeros con pequeñas cantidades de catalizador. El proceso puede ser continuo o intermitente; polimerizándose primero hasta una consistencia viscosa, la cual se vierte en un molde, en donde en presencia de catalizador continúa la polimerización. Se utiliza para obtener propiedades muy particulares, como claridad, alto peso molecular, rigidez, etc.

En el reactor de polimerización, se presentan problemas, debido a la rápida formación de altos polímeros, con la transmisión de calor, obteniéndose bajas conversiones.

Para copolimerizar dos monómeros, por éste método, se mezclan ambos, y el orden y relación con la que los dos monómeros se adicionan a la cadena, se determina por la reactividad de cada uno de los posibles radicales formados.

En general el método consiste en cargar los monómeros al reactor, calentar a 80-100°C y añadir el catalizador. Los peróxidos que se utilizan como catalizadores son los de Benzofilo, Diterbutilo, Lauroilo, en rangos de 0.02 a 0.5%, dependiendo del o de los monómeros. El material viscoso obtenido se vacía en moldes en donde se mantiene a temperatura de 100-120°C, hasta completar la polimerización. El tiempo requerido es función de la dureza deseada, temperatura, catalizador usado, y pureza del monómero.

En éste tipo de polimerización, se presenta un acortamiento de la molécula polimérica, debido a que la gravedad específica del monómero es menor que la del polímero, lo cual produce acortamientos de un 10 a un 20% de la extensión esperada.

B-2-b POLIMERIZACION EN SOLUCION

En éste tipo de polimerización, los monómeros, catalizador y solventes, se agregan juntos, formando una solución que reacciona fácilmente, y sin muchos cuidados. Este método tiene la ventaja sobre los otros métodos, de que el polímero no recubre al catalizador, con lo cual no disminuye su eficiencia, y los residuos de catalizador pueden eliminarse si así se requiriera. Además por éste método se facilita notablemente el control de temperatura, velocidad de reacción, y transferencia de calor.

Como desventajas de éste procedimiento, está, la solubilidad limitada de los polímeros de altos pesos moleculares, debido a lo cual, la capacidad de los reac-

tores , tiene que ser muy grande, para polimerizar una mínima cantidad de monómero. Otra desventaja es el aumento constante de viscosidad, con lo cual aumenta exageradamente, el peso molecular del soluto. También presenta problemas de manejo de solventes, carga y descarga, mantenimiento, limpieza, recuperación de solventes, etc.

El método, en general, consiste en mezclar y hacer reaccionar los monómeros, en presencia de un iniciador, y en solución con un determinado solvente; a la temperatura de evaporación de la mezcla de solventes. La evaporación del solvente, implica, la instalación de un sistema de condensación que refluje dicho solvente al reactor.

Con el uso de diferentes tipos de catalizadores, se observa, diferentes grados de polimerización, en función de la temperatura y solvente usados. Una alta velocidad de producción de radicales libres, produce un bajo grado de polimerización.

Una vez obtenido el polímero deseado, la reacción tiene que ser terminada; y el método de terminación dependerá de la naturaleza de los reactantes. Los métodos más comunes de deactivar una reacción consisten en agregar cetonas o alcoholes, los cuales deactivan la reacción; o bajar la temperatura de reacción mediante la adición de una mayor cantidad de solvente.

Terminada la reacción, se procede a descargar el reactor, utilizando presión o por bomba, a un filtro que limpia el producto, y de aquí a tanques o tambores para su almacenamiento.

Los reactores en los que se lleva a cabo la polimerización están provistos de una chaqueta para calentamiento, agitación variable con el aumento de viscosidad y un condensador en el que se elimina el calor producido en la polimerización.

B-2-c POLIMERIZACION EN EMULSION

Todos los polímeros que se obtienen por éste método, son polímeros de adición, cuya iniciación es por radicales libres. Es un método particularmente económico, cuando el polímero se va a usar como "latex". Los iniciadores usados son solubles al agua - Persulfatos de amonio y Potasio, Peróxido de Hidrógeno, Perboratos y Percarbonatos. El agente emulsificante usado puede ser catiónico, aniónico o no iónico.

La polimerización en emulsión está basada en la producción de las llamadas "micelas" que actúan como focos de polimerización en la etapa inicial. La habilidad de la "micela" para solubilizar al monómero, nos indica el tipo de emulsificante o surfactante a usar.

Este método se utiliza en la fabricación de todos los llamados Hules Sintéticos, y resinas de acetato y cloruro de Polivinilo, filtros de la industria Textil, recubrimientos para papel, y adhesivos emulsionados.

VENTAJAS DEL METODO :

- 1) Polímeros de altos pesos moleculares a altas velocidades de reacción.
- 2) Excelente transferencia de calor, al usar agua como fase continua; lo cual no permite sobrecalentamientos que degradan al polímero.
- 3) Baja viscosidad a altos sólidos, mejorándose su facilidad de manejo.
- 4) Producción de polímeros suaves y de gran adherencia.

DESVENTAJAS DEL METODO :

- 1) Los surfactantes usados, degradan la sensibilidad del polímero al agua; así como las propiedades eléctricas del polímero.

2) Como únicamente se utilizan iniciadores productores de radicales libres, no se pueden obtener polímeros stereo-regulares.

3) A capacidades menores de operación de 6000 litros diarios, el método parece ser incosteable.

En general el método consiste en poner a reaccionar en un reactor con agitación, de acero inoxidable, a los monómeros con agua, el catalizador, el agente surfactante; a una presión de 50 PSI. y calentar a la temperatura de ebullición de agua y monómeros, requiriéndose de un condensador que refluje los vapores producidos.

B-2-d POLIMERIZACION EN SUSPENSION

En este método, el polímero se obtiene en forma granulada. Se puede considerar como una polimerización en masa, en la que gotas de monómero líquido se dispersan en agua, hasta polimerizarse como partículas sólidas. El principal problema, consiste en mantener ésta dispersión a lo largo del proceso, sin que se aglomeren las partículas, para lo cual se requiere de una agitación adecuada y de agentes estabilizantes de la suspensión.

El proceso consiste en un reactor con agua, en el cual se dispersa el monómero mediante agitación. El catalizador -Peróxidos/- y el agente estabilizante se utilizan en concentraciones que van de 0.1 a 0.5% de la cantidad total de monómero. Los agentes emulsificantes más usados son éteres de celulosa y alcoholes polivinílicos, los cuales solo funcionan a un determinado pH. La temperatura de polimerización fluctúa entre 50-85°C. Las perlas obtenidas, se separan por medios físicos de el agua, se lavan, se secan y se envasan.

A continuación se resumen las características más importantes de los métodos de polimerización :

T A B L A 2.3

CARACTERISTICAS DE LOS METODOS DE POLIMERIZACION

POLIMERIZACION EN MASA	POLIMERIZACION EN SOLUCION	POLIMERIZACION EN EMULSION	POLIMERIZACION EN SUSPENSION
Reactor Acero Inoxidable.	Reactor Acero Inoxidable.	Reactor Acero Inoxidable.	Reactor Acero Inoxidable.
Deficiente Transmisión de Calor.	Buena Transmisión de Calor.	Excelente Transmisión de Calor.	Excelente Transmisión de Calor.
Proceso Continuo o Intermitente.	Proceso continuo o intermitente.	Proceso continuo o intermitente.	Proceso Continuo o Intermitente.
Polímeros de alto peso molecular, claridad y dureza.	Polímeros de bajo peso molecular, cristalinos y blandos.	Polímeros de alto peso molecular.	Polímeros de alto peso molecular.
Alta viscosidad, que dificulta su manejo.	Viscosidad normal, que facilita su manejo.	Facilidad de manejo. Polímero en emulsión.	Facilidad de manejo. Polímero en forma de Perlas.
Baja Conversión.	Buena conversión.	Buena conversión.	Buena Conversión.
Catalizador : Peróxidos de Benzofilo, Laurilo y di-terbutilo. 0.1 a 0.5%.	Catalizador : Peróxidos de Benzofilo, Laurilo y di-terbutilo. 0.1 a 0.5%.	Catalizador : Persulfatos de amonio y Potasio, perboratos, Per-carbonatos.	Catalizador : Peróxidos de Benzofilo, Laurilo y di-terbutilo. Azocompuestos.
Temperatura de Polimerización de : 100 a 120°C.	Temperatura de Polimerización de : 100 a 130°C.	Temperatura de Polimerización de : 80 a 120°C.	Temperatura de Polimerización de : 50 a 90°C.
Presión atmosférica de Trabajo.	Presión atmosférica de Trabajo.	Presión de Trabajo de : 50-150 PSI.	Presión atmosférica de Trabajo.

CONTINUACION TABLA 2.3

Alta Velocidad de Reacción.	Baja Velocidad de Reacción.	Alta Velocidad de Reacción.	Baja Velocidad de Reacción.
Problemas en la carga y descarga del Producto.	Facilidad en la carga y descarga del Producto.	Facilidad en la carga y descarga del Producto.	Problemas en la carga y descarga del Producto.
Difficil Mantenimiento.	Difficil Mantenimiento.	Difficil Mantenimiento.	Difficil Mantenimiento.
Diseño Fácil.	Diseño Difficil.	Diseño Complicado.	Diseño Complicado.
No requiere de solventes.	Requiere de Solventes.	Usa agua como medio de Reacción.	Usa agua como medio de Reacción.
No requiere Condensador.	Requiere de Condensador.	Requiere de Condensador.	Requiere de Condensador.
Difficil control Calidad.	Fácil control Calidad.	Difficil control Calidad.	Difficil control Calidad.
Se utiliza para fabricar moldes.	Se utiliza en la fabricación de : Resinas para la Industria de Pinturas.	Se utiliza en la fabricación de : Adhesivos, Pinturas de Agua, recubrimientos para Papel.	Se utiliza en la fabricación de : Resinas termoplásticas.

Basado en lo anterior, y en el hecho de que la resina que queremos obtener se utilizará en la fabricación de acabados automotrices, llegamos a la conclusión de que los únicos métodos que podemos utilizar para fabricar este tipo de resinas, serán los de: Solución y Emulsión; Pero como por el método de emulsión, el producto se obtiene en una solución con agua, lo cual no funciona en acabados Automotivos, el único método factible para producir este tipo de resinas, será el de SOLUCION.

Queda pues establecido el método de Solución, como el método más propicio para fabricar este tipo de resinas, utilizando solventes Orgánicos como medio de Reacción.

C A P I T U L O III

COPOLINEROS ACRILICOS MODIFICADOS CON ESTIRENO

Como ya se ha dicho, la base de la polimerización es la producción de radicales libres, los cuales se unen y forman cadenas; siendo los radicales vinilo la base de la polimerización Acrilica.

Debido a que el estireno, imparte propiedades muy especiales al copolimerizarse con monómeros de tipo acrílico,; el propósito de éste capítulo será el de observar las propiedades que imparte el Estireno, al copolimerizarse con varios tipos de monómeros Acrílicos.

III-A EFECTOS DE CAMBIOS DE MONOMERO

Considerando al Estireno como parte constante del copolímero, las propiedades del mismo se verán influenciadas por el monómero Acrílico utilizado

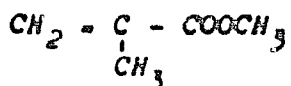
Si utilizamos monómeros que den polímeros de mas alto peso molecular, el copolímero resultante tendrá menos sólidos a una viscosidad igual a la de una solución de más bajo peso molecular, pero su flexibilidad será mayor. La resistencia química del polímero obtenido será función del grupo lateral del monómero empleado. La rigidez, dureza y resistencia del copolímero serán función de la simetría del mismo. Así pues basado en las propiedades que imparten a sus respectivos polímeros, podremos escoger el monómero o monómeros acrílicos, que impartirán las mejores propiedades al Copolímero.

T A B L A 3.1

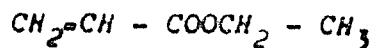
EFECTO DE LOS MONOMEROS EN LAS PROPIEDADES DEL POLIMERO

POLIMERO	DUREZA ROCKWELL	RESISTEN- CIA A TEN- SION - PSI	% ELONGA- CION A LA ROTURA.
Poli-Metil Metacrilato	124	7800	1
Poli-Etil Acrilato	116	5400	25
Poli-n-Butil Metacrilato	152	500	300
Poli-Isobutil Metacrilato	112	3600	1

Así pues, el n-butil Metacrilato impartiría propiedades de alta flexibilidad, pero poca dureza y resistencia a la Tensión; y el Isobutil Metacrilato impartiría buenas propiedades, pero no comparables a aquellas impartidas por el metil y etil metacrilatos, que son isómeros.



Metil Metacrilato



ETIL ACRILATO

El polímero del metil metacrilato es más duro, y el del etil acrilato es rígido pero suave y con un alto grado de flexibilidad, todo ésto debido a la mayor simetría del Metil Metacrilato. Así pues, copolimerizando éstos dos monómeros con el estireno, podríamos obtener un copolímero con características de dureza y flexibilidad al mismo tiempo. Todo ésto podría quedar expresado cuantitativamente, en base al llamado PUNTO DE ROMPIMIENTO, (Brittle Point), El cual expresa de una forma indirecta, la flexibilidad del polímero obtenido, en función de el grupo lateral del monómero. FIGURA 3.1.

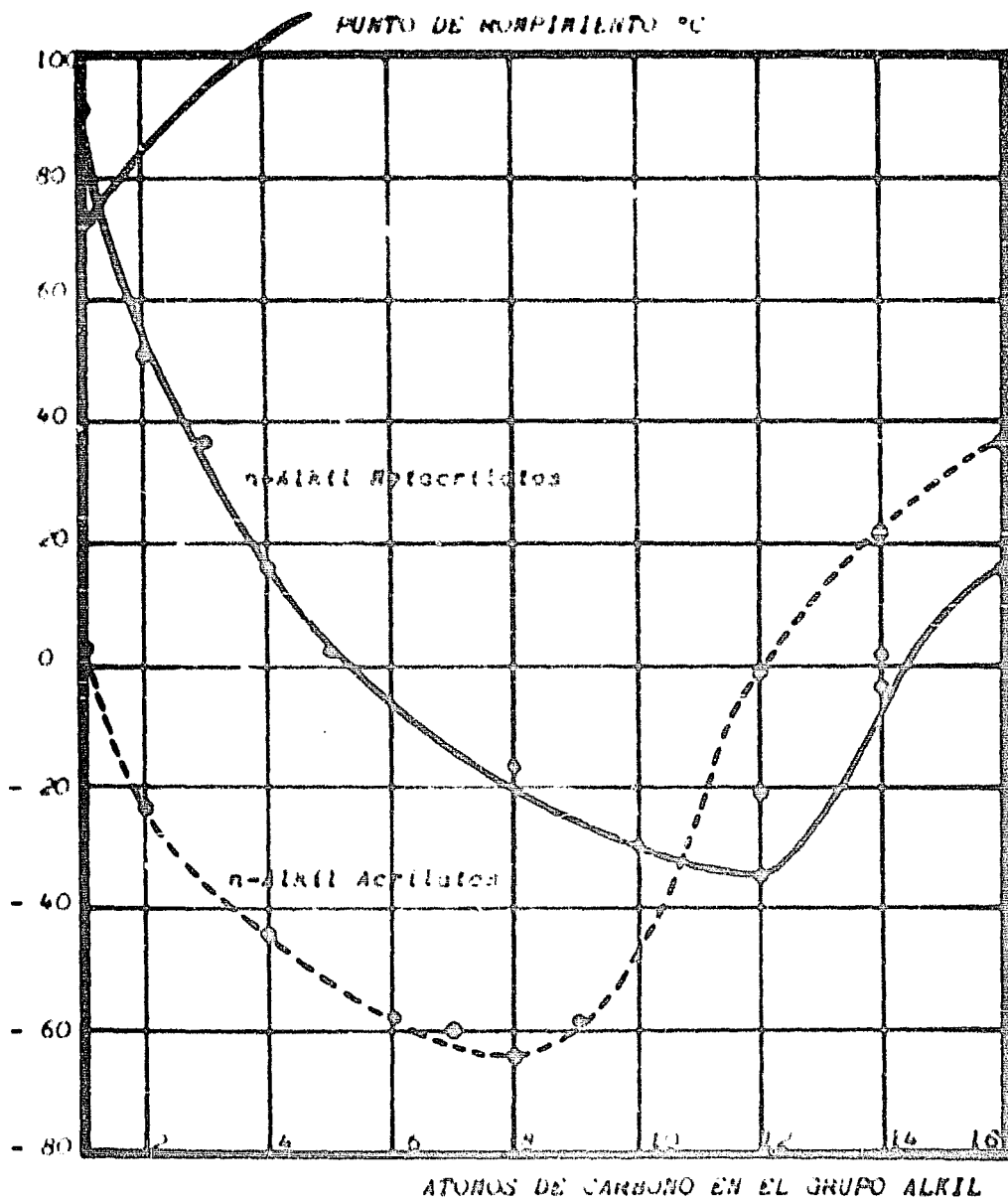
T A B L A 3.2

EFFECTO EN LAS PROPIEDADES DEL POLI-ETIL
ACRILATO, CON EL AUMENTO DE PESO MOLECULAR.

PESO MOLECULAR	PROPIEDADES
2200	Baja Viscosidad. Soluble en Benceno. Acetoso.
7800	Flexible. Algo Flúido. Se adhiere al vidrio. Se puede estirar a fibra.
14500	Algo rígido. Fuerte adherencia al vidrio. Aumenta de volumen al diluirse en Benceno, y después se disuelve.
41000	Muy Rígido.
175000	Rígido. Elástico. Apariencia Gomosa. Alta Viscosidad. Aumenta de volumen y después se disuelve en Benceno.

De la figura 3.1 se observa, la mayor flexibilidad de los Acrilatos que la de los Metacrilatos, para menos de 10 átomos de Carbono en el grupo lateral. Este punto de rompimiento, puede ser comparado con la Temperatura de Transición al Vidrio, que anteriormente citamos.

De ésta manera, en función de los diferentes tipos de monómero utilizados, se obtendrá un copolímero, cuyas características no pueden ser comparadas a las de ningún homopolímero. Es pues, así, como podremos saber la relación de monómeros a utilizar, tipo y cantidad de catalizador, condiciones de polimerización, temperaturas y Presiones de Operación, etc., necesarias para obtener las características que se requieren del polímero.



PUNTO DE ROMPIENTO DE LOS n-ALKIL ACRILATOS Y METACRILATOS

FIGURA 3-1

III-B TIPO DE POLIMERIZACION DE LOS MONOMEROS ACRILICOS MODIFICADOS CON ESTIRENO.

La polimerización de este tipo de monómeros se realiza en planos multidimensionales, produciéndose de esta manera compuestos termofijos. Cada uno de los monómeros, que forman parte de la cadena, no se agrupa linealmente, sino que la polimerización se realiza en varios planos, dimensiones y sentidos, de tal manera que se tiende a formar una cadena en forma de red; siendo esto, lo que imparte propiedades de Termoestabilidad a los productos así obtenidos.

Considerando al Metil Metacrilato como ejemplo típico de un monómero acrílico, que se copolimeriza con Estireno; señalamos que ésta polimerización se podrá iniciar por tres diferentes métodos :

- 1) Polimerización por Radical Libre.
- 2) Iniciadores de tipo Aniónico.
- 3) Polimerización Radical-Aniónica.

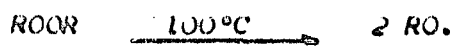
Cualquier tipo de iniciador escogido, producirá, mas o menos, el mismo tipo de cruzamiento en la cadena.

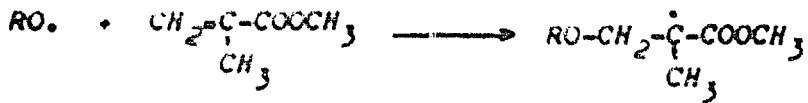
B-1 POLIMERIZACION POR RADICAL LIBRE

Utiliza compuestos como los peróxidos de Benzofilo y Diterbutilo, los cuales a temperatura ambiente actúan como iniciadores de la reacción, produciendo una gran cantidad de radicales libres. En éste tipo de polimerización, existe una perfecta alternancia, aún cuando es cruzada, de las unidades monoméricas, debido a la alta selectividad de los radicales libres formados.

El mecanismo sería el siguiente :

INICIACION DE LA CADENA :



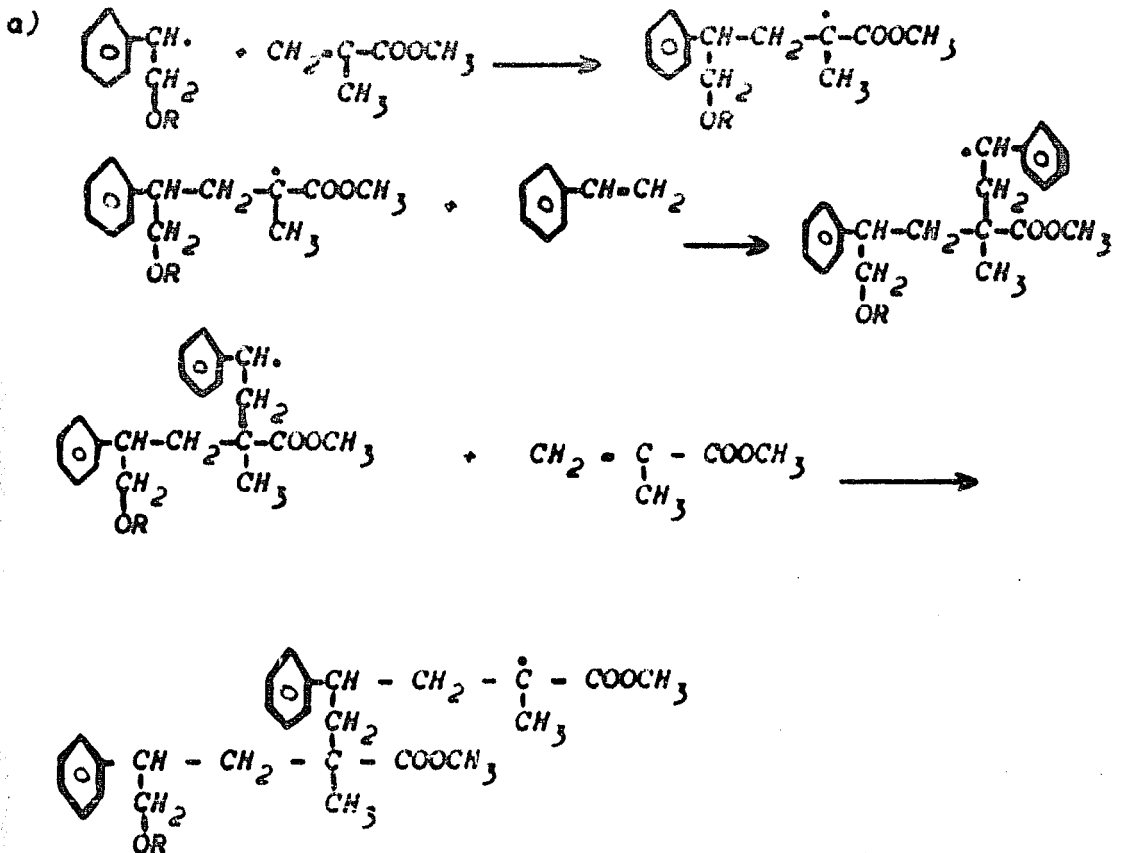


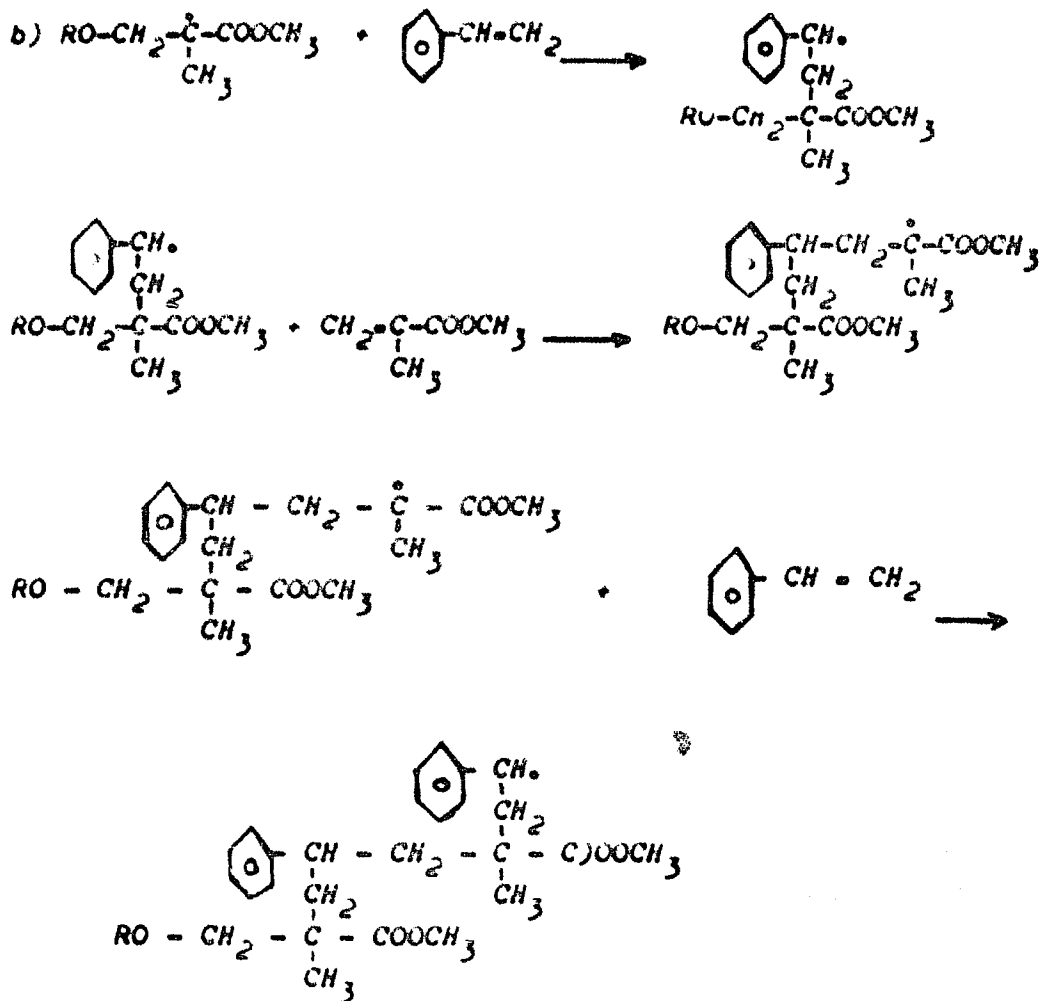
PROPAGACION DE LA CADENA :

La cadena se puede iniciar de dos formas :

- El radical libre reaccionando con Estireno.
- El radical libre *Metil Metacrilato* reaccionando con el Estireno.

En ambos casos se forma la misma cadena.

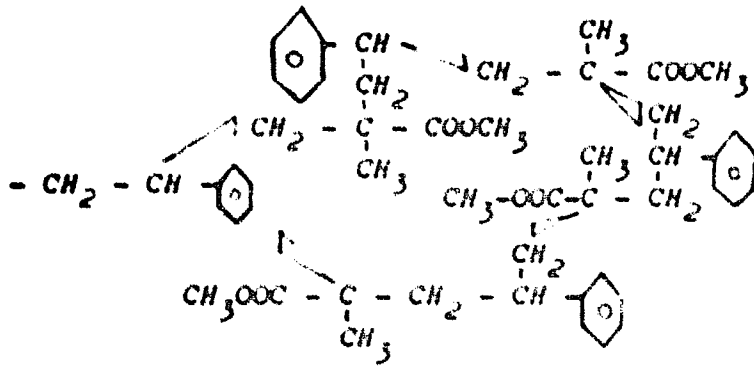




De acuerdo al anterior mecanismo, podemos observar que la cadena formada es independiente del orden en el que principie la reacción.

La cadena formada estará en varios planos, los cuales se cruzan; y no se representará en un solo plano como anteriormente se hizo, con el fin de facilitar la explicación del mecanismo de Reacción.

Así pues, la cadena formada tendrá la siguiente configuración dimensional :



Esta cadena se forma en varias dimensiones, dando como resultado una verdadera red molecular.

TERMINACION DE LA CADENA :



Este mecanismo, usando Peróxidos como catalizadores, es algo complicado teóricamente, pero su realización práctica es muy sencilla.

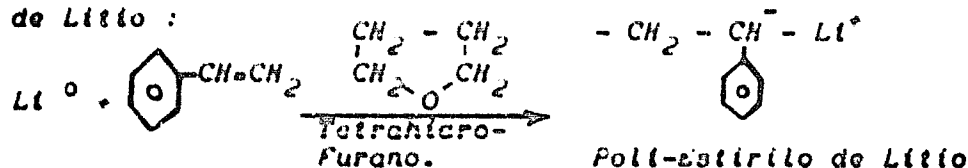
A continuación se describe un procedimiento para llevar a cabo éste tipo de reacciones, que aunque no muy comercial—por sus bajos rendimientos—; ha tendido a optimizarse cada vez más, hasta obtener aceptables rendimientos. Tiene el inconveniente del alto costo del iniciador usado —Litio Metálico —; aún cuando posteriormente se puede regenerar.

B-2 POLIMERIZACION CON INICIADORES DE TIPO ANIONICO :

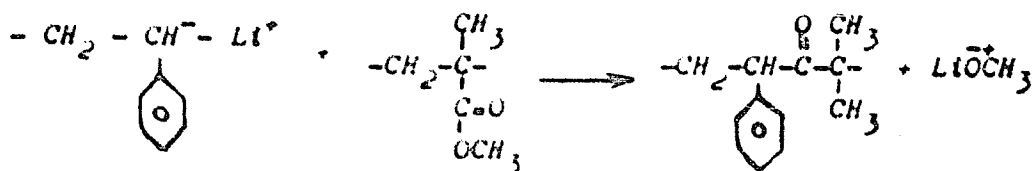
Para copolimerizar un monómero Acrílico como el Metil Metacrilato con Estireno, podemos utilizar un catalizador de litio Metálico, el cual produce una propagación por radicales y aniones, para de ésta manera formar la cadena.

Este tipo de catalizadores no es muy usado, ya que el proceso es muy caro, pues utiliza solventes como Tetrahidrofurano, y las conversiones obtenidas son muy bajas, del orden de 18 a 55%.

El procedimiento consiste en hacer reaccionar el Litio Metálico con el Estireno, en el seno del medio de Reacción, constituido por el Tetrahidrofurano, produciéndose Dianiones solvatados en Éter de Poliestirilo de Litio :



Este Poliestirilo de Litio reacciona rápida y completamente con el Metil Metacrilato que se ha empezado a polimerizar, formándose una reacción rápida y vigorosa, que requiere de enfriamiento exterior.



Poliestirilo de Litio. Metil Metacrilato Semi-polimerizado.

La conversión del Estireno es cuantitativa, en menos de una hora. El copolímero formado se separa como una fase algo hinchada de la solución reaccionante, de color paja pálido y más o menos gelatinoso.

B-3 POLIMERIZACION RADICAL-ANIONICA

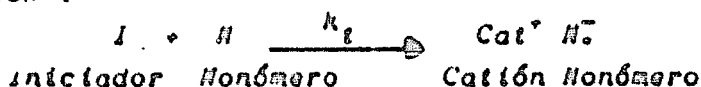
El problema encontrado al copolimerizar Metil Metacrilato con Estireno, en una suspensión con Litio, es que el polímero obtenido contiene una cantidad considerable de Estireno; mientras que una polimerización llevada a cabo por medio de radicales libres, produciría

un copolímero 50-50% de Estireno y Metil Metacrilato. Basado en lo anterior, se postuló un mecanismo de tipo radical - aniónico para llevar a cabo la polimerización, obteniendo un copolímero con cantidades proporcionadas de Estireno y Metil Metacrilato.

a) MECANISMO :

Un exceso de litio metálico en la suspensión, produce un estado de concentración permanente de aniones; el cual también se puede obtener alimentando los radicales libres a una velocidad controlada, obteniéndose un esquema cinético del siguiente tipo :

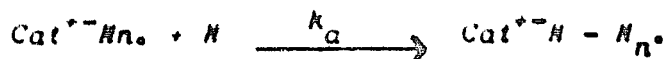
INICIACION :



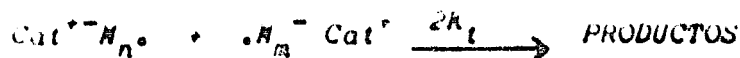
PROPAGACION :



GENERALIZACION :



TERMINACION :



La terminación es un proceso bimolecular por apareado, en el que la constante de velocidad es $2k_t$.

b) CINETICA :

Tenemos : k_a = Cte. Velocidad de la Polimerización Aniónica.

k_R = Cte. Velocidad de la polimerización por Radicales Libres.

k_t = Cte. Velocidad de la polimerización a un tiempo t .

Debido al exceso de monómero, las reacciones es-

pecificadas, se llevan a cabo a una velocidad constante de Reacción Ri :

$$Ri = 2k_t (C^{\#})^2 \quad (1)$$

$$C^{\#} = (Ri / 2k_t)^{1/2} \quad (2)$$

Donde $C^{\#}$ es la concentración de iones - radicales $Cat^{+}M$. en el estado permanente.

Tratando el crecimiento de radicales, como un problema separado del crecimiento de iones, tendremos que para la polimerización por radicales :

$$\frac{dP_R}{dt} = k_p C^{\#} m_0 = k_R (Ri / 2k_t)^{1/2} m_0 \quad (3)$$

donde : P_R = Concentración de Polímero producido por radicales libres.

m_0 = Concentración inicial de monómeros.

Integrando :

$$P_R = k_R (Ri / 2k_t)^{1/2} m_0 t \quad (4)$$

Para la polimerización aniónica, como $Ri = cte.$ un número $(Ri t)$ de centros aniónicos se acumulará en un tiempo t , y por lo tanto la velocidad de polimerización aniónica será :

$$\frac{dP_A}{dt} = k_a m_0 (Ri t) \quad (5)$$

donde : P_A = Concentración de Polímero producido por Aniones.

Integrando :

$$P_A = (k_a / 2) m_0 Ri t^2 \quad (6)$$

y la concentración total producida de polímero, P_t , será :

$$P_t = P_R + P_A = m_0 \left[k_R (Ri / 2k_t)^{1/2} t + (k_a / 2) Ri t^2 \right] \quad (7)$$

Basado en las ecuaciones de P_A , P_R , P_t para

valores constantes de la velocidad de iniciación R_i de 10^{-4} y 10^{-6} moles $^{-1}$ seg. $^{-1}$; se calculó la proporción de crecimiento por radicales libres, (P_R / P_t), y la proporción de crecimiento por iniciación iónica (P_A / P_t) en la concentración total de polímero presente, a diferentes tiempos t ; obteniéndose los resultados de la siguiente tabla :

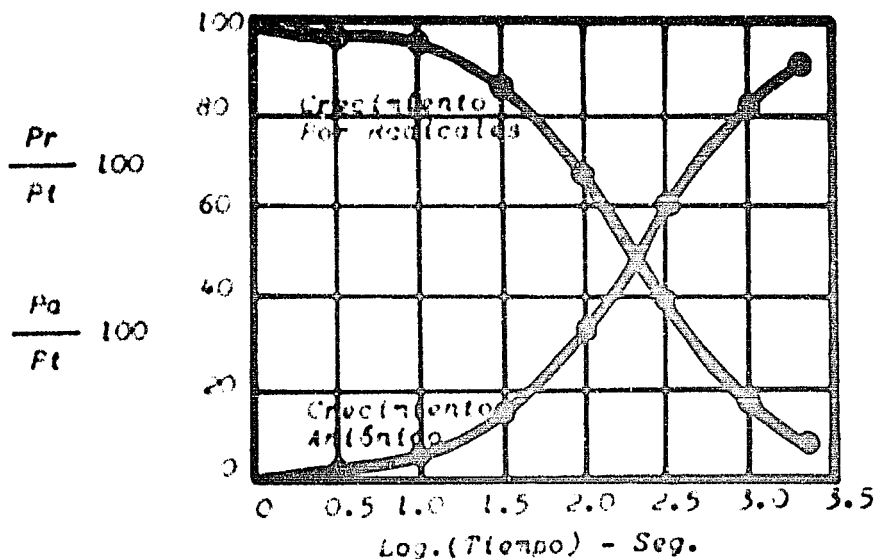
T A B L A 3.3

VARIACION DE LA PROPORCION DE CRECIMIENTO POR RADICALES LIBRES, CON EL TIEMPO DE REACCION.

t seg.		P_R/m_0	P_A/m_0	P_t/m_0	100 P_R/P_t
$R_i = 10^{-4}$	$R_i = 10^{-6}$				
0.100	1.000	535×10^{-8}	2.6×10^{-8}	537.6×10^{-8}	99.5
0.316	3.160	169×10^{-7}	2.6×10^{-7}	171.6×10^{-7}	98.5
1.000	10.000	53.5×10^{-6}	2.6×10^{-6}	56.1×10^{-6}	95.4
3.160	31.620	16.9×10^{-5}	2.6×10^{-5}	19.5×10^{-5}	86.7
10.000	100.000	5.35×10^{-4}	2.6×10^{-4}	7.95×10^{-4}	67.3
31.620	316.200	1.69×10^{-3}	2.6×10^{-3}	4.29×10^{-3}	39.4
100.000	1000.000	$.535 \times 10^{-2}$	2.6×10^{-2}	3.14×10^{-2}	17.1
200.000	2000.000	$.107 \times 10^{-1}$	0.106	1.15×10^{-1}	9.9

Esta tabla nos indica que la copolimerización del Estireno con el Metil Metacrilato, en solventes no polares, y utilizando como iniciador litio en suspensión; se lleva a cabo por radicales libres en un principio, convirtiéndose con el avance de la reacción en una copolimerización de tipo iónica.

Graficando éstos valores, para $R_i = 10^{-6}$ moles $^{-1}$ seg. $^{-1}$, observamos que la velocidad inicial de propagación por radicales, tiende a 0 al aumentar el tiempo. FIGURA 3.2



CRECIMIENTO DE LA POLIMERIZACION

FIGURA 3-2

De las ecuaciones (4) y (7) obtenemos :

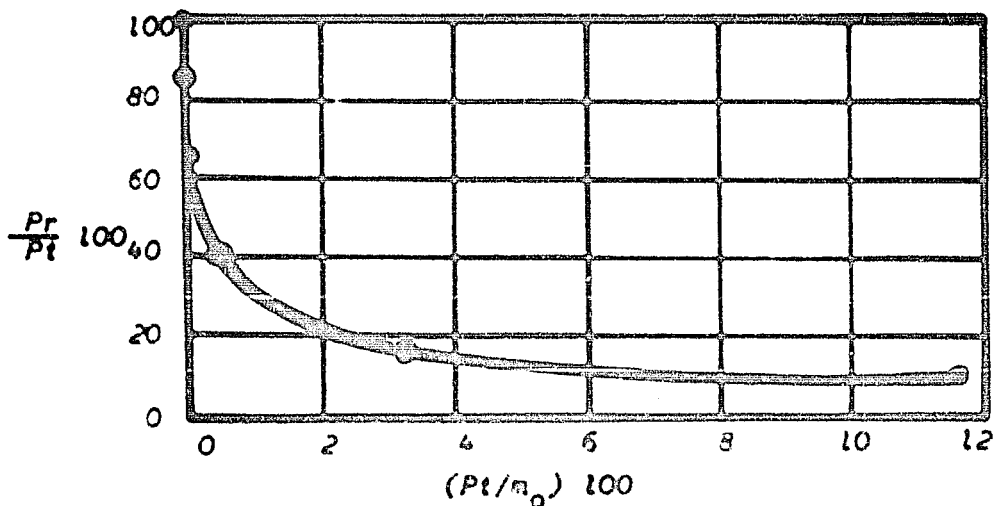
$$P_t = P_R + \left(\frac{k_d k_t}{k_R^2 m_0} \right) P_R^2$$

$$\frac{P_R}{P_t} = \left[1 + \left(\frac{k_d k_t}{k_R^2 m_0} \right) P_R \right]^{-1} \quad (9)$$

En la ecuación (9) R_i y t han desaparecido, y la relación (P_R / P_t) solo aparece como una función de P_R y m_0 .

Si graficamos la proporción de crecimiento por radicales libres como porcentaje, contra $100 (P_t / m_0)$ obtenemos el porcentaje de copolímero producido por radical propagado, como una función de la conversión. FIGURA 3.3. De esta gráfica observamos, que a bajas conversiones, la producción del copolímero se lleva a cabo por

radicales, y con el aumento de conversión, la reacción se irá llevando a cabo en forma antónica.



polímero producido por radical propagado

FIGURA 3-3

B-4 SELECCION DEL METODO DE INICIACION

Como resumen acerca de los diferentes tipos de iniciadores utilizados o existentes, para la copolimerización de Estireno con monómeros Acrílicos; podemos concluir, que debido a los bajos rendimientos obtenidos con la copolimerización antónica, a causa de lo caro del catalizador empleado; y estando de acuerdo en las grandes ventajas de los peróxidos orgánicos como catalizadores; seleccionamos a éstos últimos como el método de iniciación más conveniente para copolimerizar Estireno con monómeros acrílicos.

SELECCION DEL METODO DE COPOLIMERIZACION

El designado es el método de Solución, por requerirse de una resina en solución con solventes orgánicos, para su mejor aplicación en la fabricación de esmaltes.

C A P I T U L O I V

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

 I V - A M O N O M E R O S

 I V - A - 1 S E L E C C I O N D E M O N O M E R O S

Para este caso en especial, en el que se trata de impartir al polímero formado, propiedades muy especiales, mediante la modificación con estireno de los monómeros acrílicos; existe una gran variedad de éstos últimos con los cuales se podrá obtener una gama inmensa de diferentes copolímeros.

A continuación seleccionamos los monómeros acrílicos, que por las propiedades que imparten al copolímero, son los más indicados para producir la resina acrílica estirenada que impartiría mejores propiedades al esmalte que la utilice.

Las características y propiedades de los principales monómeros acrílicos más importantes, quedan resumidas en la Tabla 4.1.

Como se ve en la tabla 4.1, la cantidad de monómeros acrílicos que se puede combinar con Estireno, es muy grande. La copolimerización de uno u otro monómero con el Estireno impartirá propiedades muy diferentes al polímero formado; así pues mayor peso molecular impartirá mayor flexibilidad, mayor simetría impartirá mayor dureza, etc. Siendo estas propiedades a su vez impartidas por acrilatos y Metacrilatos respectivamente.

P R O P I E D A D e

P R O P I E D A D	MÉTODOS DE PRUEBA A.S.T.M	METIL HE- TACRILATO	2 - ETIL HEXIL
S I M B O L O	O VISUAL	M.N.A.	O. A. ACHILATO. E-BALLA.
Peso Molecular.	-----	100.11	184.24
Fórmula.	-----	$C_5H_8O_2$	$C_{11}H_{20}O_2$
Apariencia General.	Visual.	Líquido Claro.	o Líquido claro.
Gravedad Específica. 25°C	ASTM D-891-59	0.940	0.881
Viscosidad. CSTS. 25°C	-----	0.56	-----
Índice Refracción. 25°C	ASTM D-1218-61	1.412	1.4335
Pureza. % del Total.	-----	99.50	99.00
Contenido Humedad. %	ASTM D-1364-62	0.05	0.15
Inhibidor.	Especificaciones del Proveedor.	Hidro- quinona H ₂	(-) Metil eter de H ₂ Q.
Concentración del Inhibidor. PPM.	Especificacio- nes Proveedor.	45 - 65	90 - 120
Punto de Ebullición °C	ASTM D-1078-63	100	-----
Punto de Flash. °F	ASTM D-1340-63	75	135
Punto Congelamiento. °C	ASTM-D-1015-55	-48	-----
Calor de Vaporización. BTU / Lb.	-----	155	-----
Calor de Polimeriza- ción. BTU / Lb.	-----	254	-----
Límite Explosivo en Aire. %.	-----	2-12.5 %	-----
Datos de Seguridad.	-----	Corrosivo Irritante Inflamable	o Corrosivo p Irritante le Inflamable
Máxima temperatura de Almacenamiento. °F.	-----	100	75
Productores	-----	Rohm & H. Du Pont	1. Rohm & H. Dow Ch. Co. Un. Carb. Co
Precio en México. \$/Kg.	-----	7.875	11.20

El polímero que aquí deseamos obtener debe tener propiedades de : flexibilidad y dureza, resistencia al rayado, claro, transparente, etc. La flexibilidad la obtendremos con un acrilato de cadena lateral más o menos larga, como es el Butil Acrilato, y la dureza la obtendremos con un Metacrilato de gran simetría como es el Metil Metacrilato; y éstos dos monómeros, a su vez, impartiran las excelentes propiedades de una película acrílica, la cual, todavía, al ser modificada con Estireno, mejora sus propiedades de resistencia al rayado y flexibilidad, conservando su dureza.

Se utilizará además un porcentaje muy reducido de Acido Metacrílico con el siguiente objeto :

- a) Acelerar la producción de radicales libres, para así acelerar el tiempo de polimerización.
- b) Formar en la cadena un grupo funcional carboxilo, que hace posible el cruzamiento con otras cadenas de tipo fenólico, epoxy, urea formaldehído, melamina formaldehído, etc.
- c) Mejora la adhesión al sustrato.
- d) Mejora la estabilidad mecánica del polímero.
- e) Mejora la resistencia al ataque de aceites y otros agentes químicos.

Los otros monómeros fueron deshechados, en virtud de que, aún cuando imparten propiedades muy parecidas a las impartidas por los monómeros seleccionados, su precio es mayor y existe una menor disponibilidad de ellos en el mercado Nacional.

Resumiendo, los monómeros seleccionados son : Butil Acrilato, Metil Metacrilato, y Estireno, una pequeña cantidad de Acido Metacrílico como Co-Iniciador-Formador del polímero.

T A B L A 4.1

PROPIEDADES DE LOS MONOMEROS AC

PROPIEDAD	METODO DE PRUEBA	METIL METACRILATO	ETIL METACRILATO	BUTIL METACRILATO	GLICIDIL METACRILATO	ETIL ACRILATO
SIMBOLO	VISUAL	M.M.A.	E.M.A.	B.M.A.	G.M.A.	E.A.
Peso Molecular.	-----	100.11	116.14	162.19	162.15	100.11
Fórmula.	-----	C ₅ H ₈ O ₂	C ₆ H ₁₀ O ₂	C ₈ H ₁₆ O ₂	C ₅ H ₇ O ₃ C ₂ H ₃	C ₅ H ₈ O ₂
Apariencia General.	Visual.	Líquido Claro.	Líquido Claro.	Líquido Claro.	Líquido claro.	Líquido claro.
Gravedad Específica. 25°C	ASTM D-891-59	0.940	0.917	0.899	1.078	0.917
Viscosidad. CSTS. 25°C	-----	0.56	0.55	1.05	2.05	0.60
Índice Refracción. 25°C	ASTM D-1216-61	1.412	1.411	1.426	1.448	1.403
Pureza. % del Total.	-----	99.50	98.80	98.00	98.00	-----
Contenido Humedad. %	ASTM D-1364-62	0.05	0.08	0.15	0.05	0.03
Inhibidor.	Especificaciones del Proveedor.	Hidroquinona	Hidroquinona	Hidroquinona	Metil eter de H ₂ O ₂	Metil eter de H ₂ O ₂
Concentración del Inhibidor. PPM.	Especificaciones del Proveedor.	45 - 65	55	20 - 30	20	200
Punto de Ebullición °C	ASTM D-1078-63	100	118.5	163	190	99.5
Punto de Flash. °F	ASTM D-1340-63	75	-----	132	183	50.0
Punto Congelamiento. °C	ASTM D-1015-55	-48	-----	-75	-----	-75
Calor de Vaporización. BTU / Lb.	-----	155	130.0	111	-----	149
Calor de Polimerización. BTU / Lb.	-----	234	205.0	171	-----	281
Límite Explosivo en Aire. %.	-----	2-12.5 A	1.8-Sat.	-----	-----	1.8-SAT.
Datos de Seguridad.	-----	Corrosivo Irritante Inflamable	Corrosivo Irritante Inflamab.	Corrosivo Irritante Inflamab.	Corrosivo Irritante Inflamable	Corrosivo Irritante Inflamable
Máxima temperatura de Almacenamiento. °F.	-----	100	75	75	-----	75
Productores	-----	Rohm & H. Du Pont	Rohm & H. Du Pont	Rohm & H. Du Pont	Un. Carb. Co. Rohm & H. Dow Ch. Co.	Rohm & H. Celanese Dow Ch. Co.
Precio en México. \$/Kg.	-----	2.875	-----	-----	57.50	13.91

B L A 4.1

MONOMEROS ACRILICOS

GLICIDIL METACRILATO	ETIL ACRILATO	BUTIL ACRILATO	ACIDO META ACRILICO	ESTIRENO	HIDROXI PROPIL METACRILATO	2 - ETIL HEXIL ACRILATO
G.M.A.	E.A.	B.A.	A.H.A.	S	H.P.H.A.	2-E.H.A.
142.15	100.11	128.17	86.08	104.14	145.20	184.24
C ₅ H ₇ O ₃ C ₂ H ₃	C ₅ H ₈ O ₂	C ₇ H ₁₂ O ₂	C ₄ H ₆ O ₂	C ₆ H ₅ -CH=CH ₂	C ₇ H ₁₃ O ₃	C ₁₁ H ₂₀ O ₂
Líquido claro.	Líquido claro.	Líquido claro.	Líquido claro.	Líquido claro.	Líquido claro.	Líquido claro.
1.078	0.917	0.894	1.012	0.902	0.930	0.881
2.05	0.60	0.96	1.30	0.61	-----	-----
1.448	1.403	1.416	1.428	1.544	-----	1.4333
98.00	-----	98.00	98.00	99.30	40.00	99.00
0.05	0.03	0.18	0.50	0.04	-----	0.15
Metil eter de H ₂ O ₂	Metil eter de H ₂ O ₂	Hidroquinona = H ₂ O ₂	Hidroquinona = H ₂ O ₂	Paraterbutil catecol	Hidroquinona = H ₂ O ₂	Metil eter de H ₂ O ₂
20	200	100	500	10 - 15	50	90 - 120
190	99.5	146	159 - 163	145.2	-----	-----
183	50.0	105	170	88.0	90	135
-----	-75	-50	14.16	-30.6	-----	-----
-----	149	128	139	185	-----	-----
-----	281	253	334	289	-----	-----
-----	1.8-SAT.	1.0-SAT.	-----	1.1 - 6.1	-----	-----
Corrosivo Irritante Inflamable	Corrosivo Irritante Inflamable	Corrosivo Irritante Inflamable	Corrosivo Irritante Inflamable	Corrosivo Irritante Inflamable	Corrosivo Irritante Inflamable	Corrosivo Irritante Inflamable
75	75	75	75	90	100	75
Un. Carb. Co. Rohm & H. Dow Ch. Co.	Rohm & H. Celanese Dow Ch. Co.	Rohm & H. Celanese Dow Ch. Co.	Rohm & H. Du Pont	Ashland Ch. Dow Ch. Co. Celco S.A.	Rohm & H.	Rohm & H. Dow Ch. Co. Un. Carb. Co.
57.50	13.91	9.069	15.78	4.00	11.56	11.24

El polímero que aquí deseamos obtener debe tener propiedades de : flexibilidad y dureza, resistencia al rayado, claro, transparente, etc. La flexibilidad la obtendremos con un acrilato de cadena lateral más o menos larga, como es el *Butil Acrilato*, y la dureza la obtendremos con un *Metacrilato* de gran simetría como es el *Metil Metacrilato*; y éstos dos monómeros, a su vez, impartirán las excelentes propiedades de una película acrílica, la cual, todavía, al ser modificada con *Estireno*, mejora sus propiedades de resistencia al rayado y flexibilidad, conservando su dureza.

Se utilizará además un porcentaje muy reducido de *Acido Metacrílico* con el siguiente objeto :

- a) Acelerar la producción de radicales libres, para así acelerar el tiempo de polimerización.
- b) Formar en la cadena un grupo funcional carboxilo, que hace posible el cruzamiento con otras cadenas de tipo fenólico, epoxy, urea formaldehído, melamina formaldehído, etc.
- c) Mejora la adhesión al sustrato.
- d) Mejora la estabilidad mecánica del polímero.
- e) Mejora la resistencia al ataque de aceites y otros agentes químicos.

Los otros monómeros fueron deshechados, en virtud de que, aún cuando imparten propiedades muy parecidas a las impartidas por los monómeros seleccionados, su precio es mayor y existe una menor disponibilidad de ellos en el mercado Nacional.

Resumiendo, los monómeros seleccionados son : *Butil Acrilato*, *Metil Metacrilato*, y *Estireno*, una pequeña cantidad de *Acido Metacrílico* como *Co-Iniciador-Formador* del polímero.

A - 2 INHIBIDORES

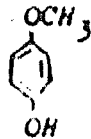
Generalmente los monómeros acrílicos se conservan adicionandoles pequeñas cantidades de inhibidores como son: Hidroquinona H.q., Metil eter de Hidroquinona MEHQ Para terbutil Catacol, cuya función es proteger a los monómeros de prematuras polimerizaciones, las cuales a su vez son producidas por la oxidación lenta de los monómeros, la cual produce peróxidos. Estos inhibidores, son pues unos verdaderos antioxidantes.

La polimerización de los monómeros protegidos con inhibidores - Caso de los monómeros acrílicos - se caracteriza por un período inductivo, en el cual solo ocurren pequeñas polimerizaciones y después del cual se destruye todo el inhibidor y la polimerización sigue su curso normal.

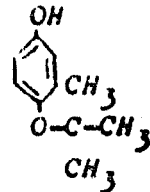
Los inhibidores de uso más común en monómeros acrílicos son la Hidroquinona, el metil eter de Hidroquinona y el para terbutil Catacol. Este último solo se utiliza como inhibidor en el Estireno.



Hidroquinona



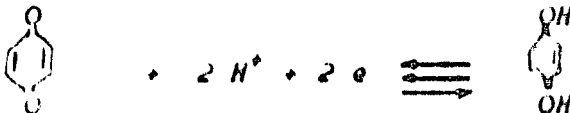
Metil eter de
Hidroquinona

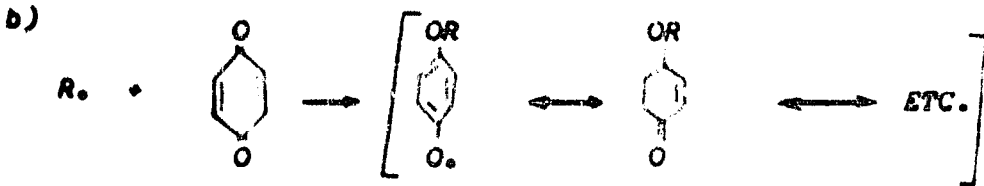


Para Terbutil
Catacol

Estos inhibidores actúan de la siguiente forma:

- a) La hidroquinona forma pares de oxidación - reducción con su quinona respectiva :





Radical Estabilizado por Resonancia. Incapaz de adicionarse al monómero.



Otra finalidad del Acido Metacrílico a utilizar, consistiría en destruir la acción del inhibidor.

IV - B CATALIZADORES - INICIADORES

El catalizador usado en la polimerización acrílica, ha quedado comercialmente reducido al uso de Peróxidos Orgánicos, y sobre todo a los Peróxidos de Benzolilo y Diterbutilo. En la tabla 4.2 se enumeran las características y propiedades más sobresalientes de éstos dos últimos catalizadores.

B-1 VENTAJAS Y DESVENTAJAS

El Peróxido de Benzolilo se utiliza en polimerizaciones Acrílicas en las que se trata de obtener un homopolímero.

El Peróxido de diterbutilo se descompone a temperaturas más altas que el de Benzolilo, lo cual favorece reacciones de éste tipo que se llevan a cabo a temperaturas que oscilan entre 130 y 140°C.

Si usáramos Peróxido de Benzolilo en polimerizaciones de éste tipo, la velocidad de reacción sería tan grande entre 60 y 100°C, que se formarían geles o grumos, o se obtendría la resina con algo de turbidez por la des-

composición del Peróxido de benzolito a temperaturas mayores de 100°C.

La polimerización acrílica - estirenada, es de tipo cruzado, lo cual es favorecido por una velocidad de polimerización más o menos constante, al altibajos. La velocidad de polimerización más constante, es producida por el Peróxido de dterbutilo.

T A B L A 4.2

PROPIEDADES DE LOS INICIADORES - PEROXIDOS ORGANICOS

	<u>PEROXIDO BENZOILO</u>	<u>PEROXIDO DITERBUTILO</u>
Apariencia General	Granulos Finos de Color Blanco.	Líquido Claro.
Fórmula	$C_6H_5-CO-O_2-OCC_6H_5$	$C_5H_9-C-O-O-C-C_5H_9$
Peso Molecular	242	146
Gravedad Específica	-----	0.795 a 25°C.
Peso Lb. / Galón	10.06	9.54
Concentración. %	75.80	97.00 mín.
Temp. de Operación	60-110°C	100-140°C
Precio. \$/Kg.	38.00	65.00
Proveedores.	Aztec Chem. Inc. Chemistron N.C. Lucidol Div.	Shell Chem. Corp. Aztec Chem. Inc. Lucidol Div. McKesson & Robins I.

B - 2 CONSIDERACIONES ECONOMICAS

El Peróxido de Dterbutilo produce 2.03 veces más radicales libros; $(242/0.80) / (146/0.97) = 2.03$; que el Peróxido de Benzolito. Por lo tanto para igualar la cantidad de radicales libros necesarios para iniciar la reacción, se necesitaría 2.03 veces más del Peróxido de benzolito que del de Dterbutilo, lo cual implicaría una baja considerable en el peso molecular del polímero obtenido.

Se necesitarían 2.03 (38.00) = \$77.20 de peróxido de Benzoflo, por \$65.00 de Peróxido de Diterbutilo, para obtener un mismo grado de Polimerización. Así pues desde el punto de vista económico, como desde el punto de vista funcional, observamos las mayores ventajas del Peróxido de Diterbutilo sobre el de Benzoflo, como catalizador de polimerizaciones Acrílicas modificadas con Estireno.

IV-C SOLVENTES

IV-C-1 EFECTO EN LAS PROPIEDADES DE LA PELLICULA

Las propiedades de un recubrimiento orgánico al ser aplicado, dependen en gran parte de las propiedades del solvente usado. La consistencia de la película formada será función de la velocidad de evaporación y del poder solvente del mismo, pues solventes de alta velocidad de evaporación causan ampollamiento y esfuerzos en la película, la cual queda debilitada. Si el solvente utilizado no solubiliza al polímero, éste precipitará, causando turbidez y "niebla" en la película. Todos éstos problemas se evitan, utilizando un solvente balanceado en sus propiedades de velocidad de evaporación y poder solvente.

C-2 CARACTERISTICAS DE LOS SOLVENTES

Las características del solvente que determinan su utilidad en recubrimientos orgánicos son:

a) **PODER SOLVENTE** : Expresa la habilidad para disolver un soluto. Se expresa en función de numerosas pruebas :

-Índice Kauri-Butanol : Directamente proporcional al poder solvente.

-Índice de Solvencia : Expresa la relación de la viscosidad del recubrimiento en un solvente standard, a la viscosidad del mismo, en un nuevo solvente.

INDICE DE SOLVENCIA =
$$\frac{\text{Viscosidad en solvente STD}}{\text{Viscosidad en solvente requerido}}$$

Valores mayores de 1 en el índice de solvencia, indican una buena solvencia del solvente en referencia, pues un mejor solvente produce generalmente una viscosidad más baja en el recubrimiento en el que se prueba.

-Punto de Anilina : Su valor es inversamente proporcional al poder solvente.

b) PUNTO DE EBULLICION : Indica la temperatura a la cual la presión de vapor del solvente iguala a la presión atmosférica.

c) RANGA DE DESTILACION : Indica la temperatura en el punto inicial de ebullición, al 50% de la destilación, y el punto final de la destilación.

d) VELOCIDAD DE EVAPORACION : Indica la velocidad con la que el líquido volátil se evapora de la superficie. Su valor está referido al del Acetato de Butilo (100), y valores más altos, indicarán velocidades de evaporación más altas.

e) PUNTO DE FLASH : Indica la temperatura a la cual suficiente vapor se produce en la superficie del líquido, como para propagar una flama por su superficie.

f) ACIDEZ : Los solventes deben estar totalmente libres de acidez, pues ésta pudiera reaccionar con el sustrato o con el pigmento colorante.

C-3 SELECCION DE LOS SOLVENTES A UTILIZAR

Los solventes que se utilizan en éste tipo de productos, pueden ser clasificados en :

- a) Terpénicos.
- b) Hidrocarburos : Alifáticos, Nafténicos y Aromáticos.
- c) Oxigenados : Alcoholes, Eteres, Esteros y Cetonas
- d) Compuestos Clorinados, Nitroparafinas y Furanos.

El solvente que requieren las resinas Acrílicas estirenadas está determinado por los grupos laterales de los monómeros utilizados.

Como en este caso, los grupos laterales: metilo, butilo y fenilo, de los monómeros utilizados, son de tipo no polar, los solventes a utilizar deberán ser de tipo No polar. Debido a que la ausencia de polaridad en éstos grupos, no es completa; los solventes utilizados deberán ser medianamente polares, como son los ésteres, alcoholes de cadena larga, etc. Para éste caso en especial, usaremos como solvente no polar una mezcla comercial de hidrocarburos, con un contenido de 95% de hidrocarburos aromáticos, que se conoce con el nombre de Solvesso, y que es surtida en el mercado nacional por Drogas y Productos Químicos S.A. Como solventes polares, utilizaremos el Acetato del monoetil eter del etilen glicol más conocido como Acetato de Celosolve y Alcohol Butílico.

A continuación se enumeran las características mas importantes de los solventes escogidos. TABLA 4.3.

T A B L A 4.3

CARACTERISTICAS DE LOS SOLVENTES SELECCIONADOS

	HYDROCARBUROS AROMATICOS. SOLVESSO/100	ACETATO DE CELSOLVE.	ALCOHOL BUTILICO.
Fórmula	-----	$C_6H_{12}O_3$	C_4H_9OH
Peso Molecular	-----	132.16	74.12
Apariencia	Líquido Claro	Líquido Claro	Líquido Claro.
Gravedad Esp.	0.845 - 0.87	0.969	0.811
Punto Anilina	36-39°C (2:1)	-----	-----
Punto Ebullición, México.	134 - 138°C	146.2°C	107.1°C
Veloc. Evap.	-----	24	45
Acidez	neutro	0.2% Acético	0.2% Acético.
Destilación.	150-190°C	130-175°C	105-125°C
Punto Flash.	27-68°C	46°C	-----
Proveedor.	Drogas y Prod. Químicos S.A.	Union Carbide Corporation.	Química Gral.
Procto B/Kg.	1.31	6.24	6.41

Con éstos tres solventes mezclados, obtendremos el diluyente que nos permitirá la obtención y retención de las propiedades deseadas para la resina en cuestión.

Como la temperatura de polimerización de éste tipo de resinas oscila entre 130 y 140°C; la mezcla de 2/1/1 de Solvesso, Acetato de Celosolve y Alcohol Butílico; nos dará un solvente con un punto de ebullición dentro de éste rango.

El costo por Kg. del solvente utilizado será:

	<u>%</u>	<u>COSTO \$/Kg.</u>
Hidrocarburos con 95% de Aromáticos. Solvesso.	50 %	1.31
Acetato de Celosolve	25 %	6.24
Alcohol n Butílico	25 %	6.41

Costo por Kg. de la mezcla de solventes :

$$0.5 (1.31) + 0.25 (6.24) + 0.25 (6.41) = 3.82$$

Este costo parece ser bastante aceptable.

C A P I T U L O V

CONTROL DE CALIDAD DE LA MATERIA PRIMA

Las materias primas escogidas para fabricar la resina en cuestión, serán :

Metil Metacrilato.

Butil Acrilato.

Estireno.

Acido Metacrílico.

Peróxido de Diterbutilo.

Hidrocarburos - 95 % de Aromáticos.

Acetato de Celosolve.

Alcohol Butílico.

Cada uno de estos materiales requiere de un estricto control de su calidad, para poder utilizarlos en el proceso.

METIL METACRILATO

Apariencia.- Líquido claro, incoloro, libre de materia extraña.

Gravedad Específica.-(ASTM-D-891-59).-0.938 a 0.943 a 25°C

Contenido de Humedad.-(ASTM-D-1364-62).-0.05 % máximo.

Viscosidad.-0.56 Centistokes a 25°C.

Número Acido.-3.5% máximo.

Contenido de Hidroquinona.-45-65 PPM.

La muestra de monómero se hace reaccionar con un exceso de una solución 0.1N de Iodo(15ml.) en una solución buffer (20 ml.) y el exceso de Iodo se titula

con Tiosulfato de Sodio, y como indicador almidón. También se titula un blanco con solución Buffer, Iodo y Almidón.

$$\text{PPM H.}_2\text{O} = \frac{(\text{ml. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ blanco} - \text{ml. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ muestra}) \times 55000}{\text{Peso de la muestra de monómero}}$$

Este material es corrosivo, irritante e inflamable, y no se puede almacenar a más de 38°C.

BUTIL ACRILATO

Apariencia.- Líquido Claro, libre de materia extraña.
Gravedad Específica.- (ASTM-D-891-59).- 0.891 a 0.897 a 25°C
Viscosidad.- 0.93 a 0.99 centistokes a 25°C
Contenido de Humedad.- (ASTM-D-1364-62).- 0.18% máximo.
Concentración de Hidroquinona.- 80-120 PPM.

- Mismo método que para el Metil Metacrilato.

Este material es corrosivo e irritante, y sus vapores, en concentración de 1% forman mezclas explosivas con el aire. Se recomienda no almacenar a más de 25°C.

ESTIRENO

Apariencia.- Líquido claro, libre de materia extraña.
Gravedad Específica.- (ASTM-D-891-59).- 0.900 a 0.904 a 25°C
Viscosidad a 25°C.- 0.80 a 0.82 centistokes.
Contenido de humedad.- (ASTM-D-1364-52).- 0.04% máximo.
Concentración de Inhibidor.- 10 a 15 PPM. de Para-terbutil catecol.

Especificación del proveedor.

Forma mezclas explosivas con el aire en concentraciones de 1.1 a 6.1 %. Los vapores producidos son tóxicos e irritantes. No almacenar a más de 30°C.

ACIDO METACRILICO

Apariencia.- Líquido claro, libre de materia extraña.

Gravedad Específica.-(ASTM-D-891-59).- 1.010 a 1.014 a 25°C

Viscosidad a 25°C.- 1.29 a 1.31 centistokes.

Pureza.- 97 a 99 % de ácido Metacrílico.

Contenido de humedad.- 0.5 % máximo.

Concentración de Hidroquinona.- 450 a 550 PPM.

- Mismo método que para el
Metil Metacrilato.

Forma mezclas explosivas con el aire en concentraciones hasta de 0.9 %. Sus vapores son corrosivos y tóxicos. Se recomienda no almacenar a más de 25°C.

PEROXIDO DE DITERBUTILO

La concentración de este material es sumamente importante, por ser catalizador de la reacción, y por influir notablemente en la polimerización alcanzada.

Apariencia.- Líquido claro, libre de materia extraña.

Gravedad específica.-(ASTM-D-891-59).- 0.792 a 0.798 a 25°C

Concentración.- 97% mínimo.

- Se solubiliza el peróxido en acetona, y se agrega una solución al 50% de KI, se deja reposar la mezcla en la oscuridad y se titula con solución 0.1N de Tiosulfato de Sodio, a incoloro, sin usar almidón.

(Folleto del Perhadox, proporcionado por Hexaquímica S.A.)

Este material es un fuerte oxidante, y no se debe almacenar a más de 25°C. Se debe almacenar en recipientes cerrados y lejos de fuentes de calor. Se debe evitar contacto con otras materias primas, pues puede descomponerse explosivamente.

HIDROCARBUROS - 95% de AROMATICOS

Este material lo surte Droyas y Productos Químicos S.A. y aunque contiene una gran cantidad de aromá-

ticos, está principalmente constituido por : Benceno, toluol y Xilol.

Apariencia.- Líquido claro libre de materia extraña.

Gravedad Específica.- (ASTM-D-891-59).- 0.84 a 0.87 a 25°C.

Punto de anilina.- (ASTM-D-1012-62).- 35 a 39°C.

- 2:1 en heptano.

Punto de ebullición.- (ASTM-D-1078-62).- 134 a 138°C.

Acidez.- Neutro (Fenolftaleína).

Rango de destilación.- (ASTM-D-850-56).- 150 a 190 °C.

Punto de Flash.- (ASTM-D-56-54).- 27 a 68°C.

Este material irrita la piel y es sumamente inflamable, se debe almacenar en áreas bien ventiladas y lejos del calor, chispas o llamas abiertas.

ACETATO DE CELOSOLVE

Apariencia.- Líquido claro, libre de materia extraña.

Gravedad Específica.- (ASTM-D-891-59).- 0.965 a 0.975 a 25°C.

Punto de ebullición.- (ASTM-D-1078-62).- 134 a 138°C.

Velocidad de evaporación.- 24 (Referida al acetato butilo).

Acidez.- 0.2% máximo como ácido acético.

Rango de destilación.- (ASTM-D-850-56).- 130 a 175°C.

Punto de Flash.- (ASTM-D-56-54).- 40 a 50°C.

Este material es tóxico solo en grandes concentraciones. Es inflamable, por lo que hay que almacenarlo en áreas bien ventiladas, lejos de chispas y llama abierta. No almacenar a más de 25°C.

ALCOHOL n BUTILICO

Apariencia.- Líquido claro, libre de materia extraña.

Gravedad Específica.- (ASTM-D-891-59).- 0.809 a 0.813 a 25°C.

Punto de Ebullición.- (ASTM-D-1078-62).- 115 a 120°C.

Velocidad de evaporación.- 45 (Referida al acetato butilo).

Acidez.- 0.2 % máximo como ácido acético.

Rango de Destilación.- (ASTM-D-850-56).- 105 a 125°C.

Solubilidad en agua.- -9 a -12 %.

Solubilidad en Sulfúrico.- 100 %.

Solo es tóxico en grandes concentraciones. Como es inflamable, tiene que ser almacenado en áreas bien ventiladas. No almacenar a más de 25°C.

V-A CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE EL MANEJO Y ALMACENAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA UTILIZADA.

El almacenamiento debe llevarse a cabo en áreas bien ventiladas y techadas, de tal manera de no exceder la máxima temperatura de almacenamiento, sobre todo en el caso de los monómeros. Es conveniente pintar los tambores de monómero de color blanco, para reflejar el mayor calor posible. El piso del almacén debe ser inclinado, para que en caso de escurrimiento o salpicadura, ésta escurra hasta el sistema de drenaje.

Hay que tomar en cuenta condiciones de protección contra incendio, pues como se ha visto, la materia prima y el producto final son muy inflamables.

Al descargarse el reactor directamente a tambores, o al cargar el reactor directamente de tambores; se genera electricidad estática que podría causar un incendio, por lo cual es necesario conectar a tierra todo el equipo en proceso.

El catalizador debe ser cargado en un momento exacto de la reacción, y no debe estar en contacto con los monómeros, si la reacción no va a ser empezada en un lapso menor de tres horas.

Los tanques de almacenamiento de solvente deben de estar provistos de las máximas condiciones de seguridad como son : válvulas de alivio, venteos, sistemas contra incendio, etc.

C A P I T U L O VI

VARIABLES DEL PROCESO SEGUIDO

VI-A CONDICIONES Y PROPIEDADES REQUERIDAS

A reserva de más adelante hacer una explicación más detallada del proceso a seguir, nos limitaremos por lo pronto a mencionar que la fabricación de la resina que nosotros requerimos, generalmente se efectúa en reactores de tipo intermitente, cuya capacidad varía con las necesidades de consumo de la localidad donde se sitúa.

El proceso consiste de un reactor, donde se carga una parte del solvente y se empieza a elevar la temperatura, hasta obtener un reflujo lento; en este punto se introducen la mezcla de monómeros y catalizador al reactor, manteniéndose el reflujo de solvente. La mezcla reaccionante se mantiene a esta temperatura por un tiempo determinado, en el cual se efectúan determinaciones de viscosidad y número ácido a un determinado porcentaje de sólidos; una vez que se ha llegado a los límites requeridos, se agrega una nueva porción de solvente, el cual "corta" la reacción y lleva la resina a un determinado porcentaje de sólidos.

Las condiciones de viscosidad y número ácido de la resina, medidos a un determinado porcentaje de sólidos, nos indican el grado de polimerización obtenido, y por lo tanto su aplicabilidad al uso que lo hemos destinado.

En condiciones normales, a un mismo porcentaje de sólidos y con la viscosidad y el número ácido dentro de los límites especificados; el polímero obtenido será más o menos el mismo, e impartirá propiedades semejantes al esmalte en que se use.

Para poderse aplicar en la fabricación de esmaltes acrílicos, éste tipo de resinas requiere de las siguientes características :

Porcentaje de Sólidos = $50 \pm 1\%$

Viscosidad = 7 - 7 Escala Gardner-Holdt.

Número Acido = 25 a 27

Color = 2 máximo. Escala Gardner - Hallige.

Claro, libre de materia extraña.

Para obtener éstas propiedades, se experimentó con diferentes relaciones de monómeros, catalizador y solventes, y así obtener las relaciones más adecuadas, para éste propósito.

DETERMINACION DE PORCENTAJE DE SOLIDOS :

Se pesan exactamente dos gramos de una muestra de la resina obtenida, se coloca ésta muestra en una estufa a 105°C durante 1 hora y media, y la relación de los pesos, antes y después, nos da el porcentaje de sólidos.

$$\% \text{ SOLIDOS} = \frac{\text{Peso muestra. Antes de evaporar solvente}}{\text{Peso muestra. Ya evaporado el solvente}} \times 100$$

DETERMINACION DE VISCOSIDAD :

El sistema Gardner-Holdt consiste de una serie de tubos que contienen líquidos con viscosidades standard, nominadas de la A a la Z₅ ; comparando la muestra, previamente colocada en uno de éstos tubos, contra los standard, a 25°C , sabremos la viscosidad de la muestra.

DETERMINACION DE NUMERO ACIDO :

El número ácido indica la cantidad en miligramos de Hidróxido de Potasio puro, necesarios para neutralizar un gramo - considerado como 100% sólido - de la resina en cuestión.

El método consiste en titular la muestra, previamente disuelta en un solvente neutro, con una solución de Hidróxido de Potasio 0.1 N, hasta virre alcalino, usando fenolftaleína como indicador.

$$\text{NUMERO ACIDO} = \frac{V_{\text{KOH}} \times N_{\text{KOH}} \times \text{PESO EQUIVALENTE}_{\text{KOH}} \times 100}{\text{Peso de la muestra} \times \% \text{ Sólidos}}$$

DETERMINACION DE COLOR :

Se mide en un comparador Gardner-Hellige, aprovechando el tubo usado en la determinación de viscosidad. La muestra se compara con una serie de colores clasificados del 1 al 18. Mientras más bajo es el número, más claro será el color.

Generalizando, podríamos decir, que el grado de polimerización alcanzado es una función directa de la viscosidad y del porcentaje de sólidos obtenido y es una función indirecta del número ácido, pues éste solo nos indica la capacidad de la resina para "cruzarse" con otros tipos de resinas. El número ácido de la resina es proporcionado por los radicales Carboxilos del Acido Metacrílico, los cuales quedan libres en la estructura de la cadena, como puntos base en el "cruzamiento" con otras cadenas.

A continuación se enumeran las experiencias de Laboratorio realizadas, para determinar las condiciones necesarias, para obtener las propiedades requeridas en el polímero en cuestión.

VI - B EXPERIENCIAS DE LABORATORIO

Estas experiencias se realizaron en un matraz cilíndrico, de vidrio, el cual tiene una tapa con cuatro perforaciones esmeriladas de diferentes diámetros, por cada una de las cuales se introducen : el sistema de alimentación (Embudo de separación), el sistema de agitación, un termómetro y un refrigerante que actúa como condensador y reflujo. Todo el sistema se encuentra calentado por un rido eléctrico que envuelve todo el matraz. La capacidad del matraz es de 5 litros, y se trabajó a un 80 % de ésta capacidad, o sea 4 litros.

El diagrama del equipo usado se encuentra en la figura 6.1.

Con éste equipo se realizaron las experiencias que a continuación se ilustran :

B-1 RELACION DE SOLVENTES

Esta quedó establecida en el capítulo IV como una mezcla al 50% de Hidrocarburos Aromáticos (Solvesso), 25% de Acetato de Celosolve, 25% de Alcohol Butílico.

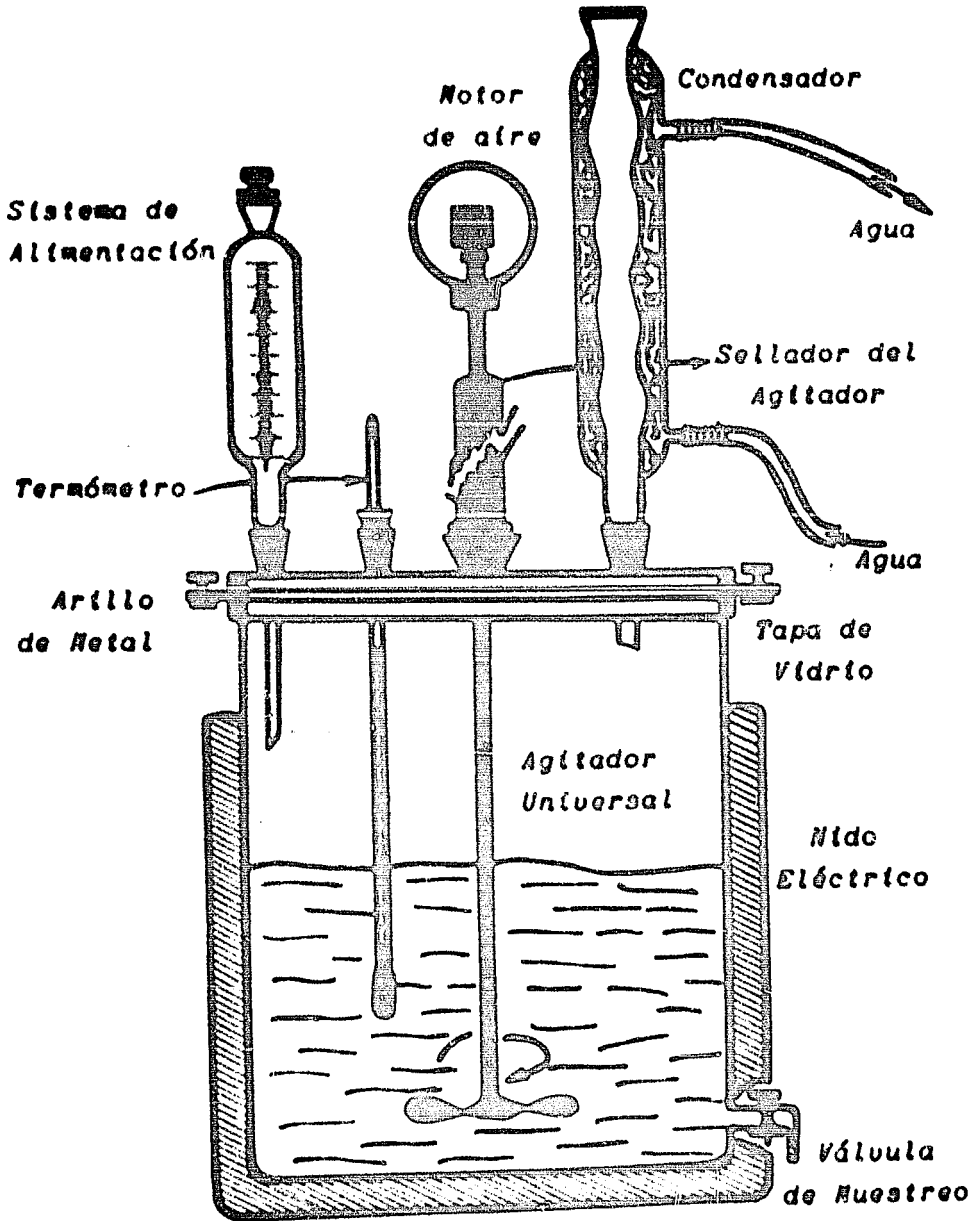
B-2 RELACION DE MONOMEROS

Debido a que el material que proporciona el número ácido de la resina, es el Acido Metacrílico; la concentración de éste, se mantendrá constante a lo largo de todos los experimentos, en un valor calculado de la siguiente forma :

$$\text{Número Acido requerido} = 25.5 = \frac{25.5 \text{ mg. KOH puro}}{\text{Gramo Material Sólido}}$$

$$\frac{25.5 \times 86}{56} = \frac{39.2 \text{ mg. Acido Metacrílico}}{\text{Gramo Material Sólido}}$$

Como la resina en cuestión deberá estar al 50%



APARATO DE LABORATORIO

FIGURA 6-1

de sólidos, tendremos que :

$$\frac{39.2 \text{ mg. A.M.A.}}{\text{g. Mat. Sólido}} \times \frac{50 \text{ g. Mat. Sólido}}{50 \text{ g. Mat. Sólido}} = \frac{1.96 \text{ g. A.M.A.}}{\text{g. Mat. Sólido}(50)}$$

Es decir, todas las experiencias se realizaron con 1.96% de Acido Metacrílico.

La relación de monómeros a solvente, siempre fué de 1:1, para poder obtener el porcentaje de 50 % de sólidos, que requerimos.

En las cuatro experiencias realizadas para obtener la relación óptima de monómeros, la cantidad de catalizador se mantuvo constante en 1 % del total de la mezcla.

La temperatura se mantuvo constante en las cuatro mencionadas experiencias, en 128 a 130°C , en el refluxo:

En la tabla 6.1 quedan resumidas cuatro experiencias realizadas, para observar la variación en las propiedades obtenidas, con las diferentes relaciones de monómeros experimentadas :

De los resultados observados en la tabla 6.1, podemos deducir, que aunque el Acido Metacrílico influye en el valor del número ácido; éste valor también se verá modificado por otros factores como son : grado de saturación alcanzado, etc.

En éstos experimentos, las 2/3 partes del solvente se calentaron a refluxo, y en éste punto se adicionaron los monómeros y el catalizador, después de un tiempo de reacción estipulado, se cortó la reacción con la tercera parte de solvente restante.

De los resultados obtenidos, podemos deducir que los resultados del experimento número 1 son los mejores. En éste experimento se utilizó una relación molar 1:1:1 de los monómeros en cuestión.

T A B L A 6.1

RELACION DE MONOMEROS

	EXP. # 1	EXP. # 2	EXP. # 3	EXP. # 4
% Estireno	14.90	15.68	23.52	11.76
% Metil Met.	14.00	15.68	11.76	23.52
% Butil Acr.	18.14	15.68	11.76	11.76
% Ac. Metacril.	1.96	1.96	1.96	1.96
% Hid. Aromat.	25.00	25.00	25.00	25.00
% Acet. Celos.	12.50	12.50	12.50	12.50
% Butanol.	12.50	12.50	12.50	12.50
% Peróxido de diterbutilo.	1.00	1.00	1.00	1.00
T O T A L	100.00	100.00	100.00	100.00
Temperatura de Reacción.	128 °C	130 °C	131 °C	130 °C
Temperatura de Reflujo.	129 °C	129 °C	129 °C	129 °C
Presion	.77 At.	.77 At.	.77 At.	.77 At.
Tiempo de a- dición de los monómeros.	2 hrs.	2 hrs.	2 hrs.	2 hrs.
Tiempo Reacción	1.5 hrs.	1.5 hrs.	1.5 hrs.	1.5 hrs.

PROPIEDADES OBTENIDAS

	1/2 h W	W	T	U
Viscosidad 25°C				
Número Acido	27.1	28.3	28.8	29.0
% Sólidos	48.9	48.1	46.5	47.9
Color	OK	OK	OK	OK
Turbidez	OK	OK	Turbio	OK
Resultado :	Bueno	Malo	Malo	Malo

B - 3 CONCENTRACION DE CATALIZADOR

La cantidad de catalizador necesaria para obtener el grado de Polimerización requerido, se evaluó tomando en cuenta la experiencia # 1 y dos nuevas experiencias. Los resultados obtenidos quedan resumidos en la tabla 6.2.

Se siguió el mismo sistema de adición y "corte".

Todo parece indicar que la concentración de catalizador utilizada en el experimento # 1, es la que a mejores resultados nos conduce. Así pues queda establecido el 1% como la concentración óptima del catalizador.

B - 4 TIEMPO DE ADICION

Debido a la estabilidad limitada del catalizador, así como a su fuerte poder oxidante, se limitó el tiempo de adición de monómeros y catalizador, a Tres horas como máximo.

Conocidos los resultados con un tiempo de adición de 1.5 horas, se procedió a evaluar que tan buenos resultados se obtenían con tiempos de adición de 1.5 y 2.5 horas; manteniendo constante el tiempo de reacción en 1.5 horas.

Los resultados obtenidos, quedan resumidos en la Tabla 6.3.

De la tabla 6.3 podemos observar, que, aparentemente al aumentar el tiempo de adición, se lleva a cabo una reacción un poco más ordenada; lo cual nos lleva a la obtención de mejores resultados.

Se establece como tiempo óptimo de adición de monómeros y catalizador, el tiempo utilizado en el experimento # 8, o sea 2 horas y media.

B-5 TIEMPO DE REACCION

Conservando el experimento # 8 como base; se hicieron estudios con tiempos de Reacción de 1 hr y 2 hr. Los resultados obtenidos, se resumen en la Tabla 6.4.

T A B L A 6.2

CONCENTRACION DE CATALIZADOR

	EXP. # 5	EXP. # 1	EXP. # 6
% Estireno	15.00	14.90	14.80
% Metil Metacrilato	14.10	14.00	13.80
% Butil Acrilato	18.24	18.14	17.94
% Acido Metacrilico	1.96	1.96	1.96
% Hidrocarb. Arom.	25.10	25.00	24.80
% Acetato Celosolve	12.60	12.50	12.30
% Alcohol Butilico	12.50	12.50	12.40
% Peróxido de Di- terbutilo.	0.50	1.00	2.00
T O T A L	100.00	100.00	100.00
Presión	Atmosférica	Atmosférica	Atmosférica
Temperatura de Reacción.	124°C	128°C	131°C
Temperatura de Reflujo.	129°C	129°C	129°C
Tiempo de Adición de Monómeros.	2 hrs.	2 hrs.	2 hrs.
Tiempo de Reacción	1.5 hrs.	1.5 hrs.	1.5 hrs.

PROPIEDADES OBTENIDAS

	S	1/2 h #	1/2 l Z
Viscosidad a 25°C			
Número Acido	27.8	27.1	24.1
% Sólidos	46.7	48.9	46.9
Color	OK	OK	OK
Turbidez	OK	OK	OK
Resultado :	malo	bueno	malo

Todos los porcentajes mencionados, son % en peso.

T A B L A 6.3

TIEMPO DE ADICION DE LA MEZCLA DE MONOMEROS Y CATALIZADOR

	EXP. # 7	EXP. # 1	EXP. # 8
% Estireno	14.90	14.90	14.90
% Metil Metacrilato	14.00	14.00	14.00
% Butil Acrilato	18.14	18.14	18.14
% Acido Metacrílico	1.96	1.96	1.96
% Hidrocarb. Arom.	25.00	25.00	25.00
% Acetato de Celosolve	12.50	12.50	12.50
% Alcohol Butílico	12.50	12.50	12.50
% Peróxido de Diterbutilo.	1.00	1.00	1.00
T O T A L	100.00	100.00	100.00
Presión	Atmosférica Atmosférica Atmosférica		
Temperatura de Reacción.	132 °C	128 °C	128 °C
Tiempo de Adición.	1.5 hrs.	2 hrs.	2.5 hrs.
Tiempo de Reacción.	1.5 hrs.	1.5 hrs.	1.5 hrs.

PROPIEDADES OBTENIDAS

Viscosidad a 25°C	1/3 h Y	1/2 h #	#
Número Acido	28.0	27.1	25.7
% Sólidos	48.0	48.9	49.1
Color	OK	OK	OK
Turbidez	OK	OK	OK
Resultado :	malo	bueno	muy bueno

Todos los porcentajes, son % en peso.

T A B L A 6.4

TIEMPO DE REACCION

	EXP. # 9	EXP. # 8	EXP. # 10
% Estireno	14.90	14.90	14.90
% Metil Metacrilato	14.00	14.00	14.00
% Butil Acrilato	18.14	18.14	18.14
% Acido Metacrilico	1.96	1.96	1.96
% Hidrocarburos Arom.	25.00	25.00	25.00
% Acetato Celosolue.	12.50	12.50	12.50
% Alcohol Butilico.	12.50	12.50	12.50
% Peróxido de Ditertbutilo.	1.00	1.00	1.00
T O T A L	100.00	100.00	100.00
Presión	Atmosférica	Atmosférica	Atmosférica
Temperatura de Reacción.	128 °C	128 °C	128 °C
Tiempo de Adición de los monómeros,	2.5 hrs.	2.5 hrs.	2.5 hrs.
Tiempo de Reacción	1.0 hrs.	1.5 hrs.	2.0 hrs.

PROPIEDADES OBTENIDAS

Viscosidad a 25°C	1/3 h T	#	1/3 h W
Número Acido	27.30	25.70	24.20
% Sólidos	46.90	49.10	49.30
Color	OK	OK	OK
Turbidez	OK	OK	OK
Resultado :	malo	muy bueno	excelente

Todos los porcentajes, son % en peso.

Como se puede observar de la tabla 6.4, las propiedades obtenidas en el experimento # 10 son excelentes, así pues de acuerdo a las condiciones seguidas en este experimento, se procederá al diseño del Reactor a escala Industrial para la fabricación de esta Resina.

A continuación (GRÁFICA 6 - 2), se establecen gráficas de variación de las propiedades obtenidas, contra las condiciones establecidas en los anteriores experimentos, a saber :

Variación de la viscosidad con la concentración de Catalizador. (1)

Variación del número ácido con la concentración de catalizador. (2)

Variación del porcentaje de sólidos con la concentración de Catalizador. (3)

Variación de la viscosidad con el tiempo de adición. (4)

Variación del número ácido con el tiempo de adición. (5)

Variación del porcentaje de sólidos con el tiempo de adición.

Variación de la viscosidad con el tiempo de reacción. (7)

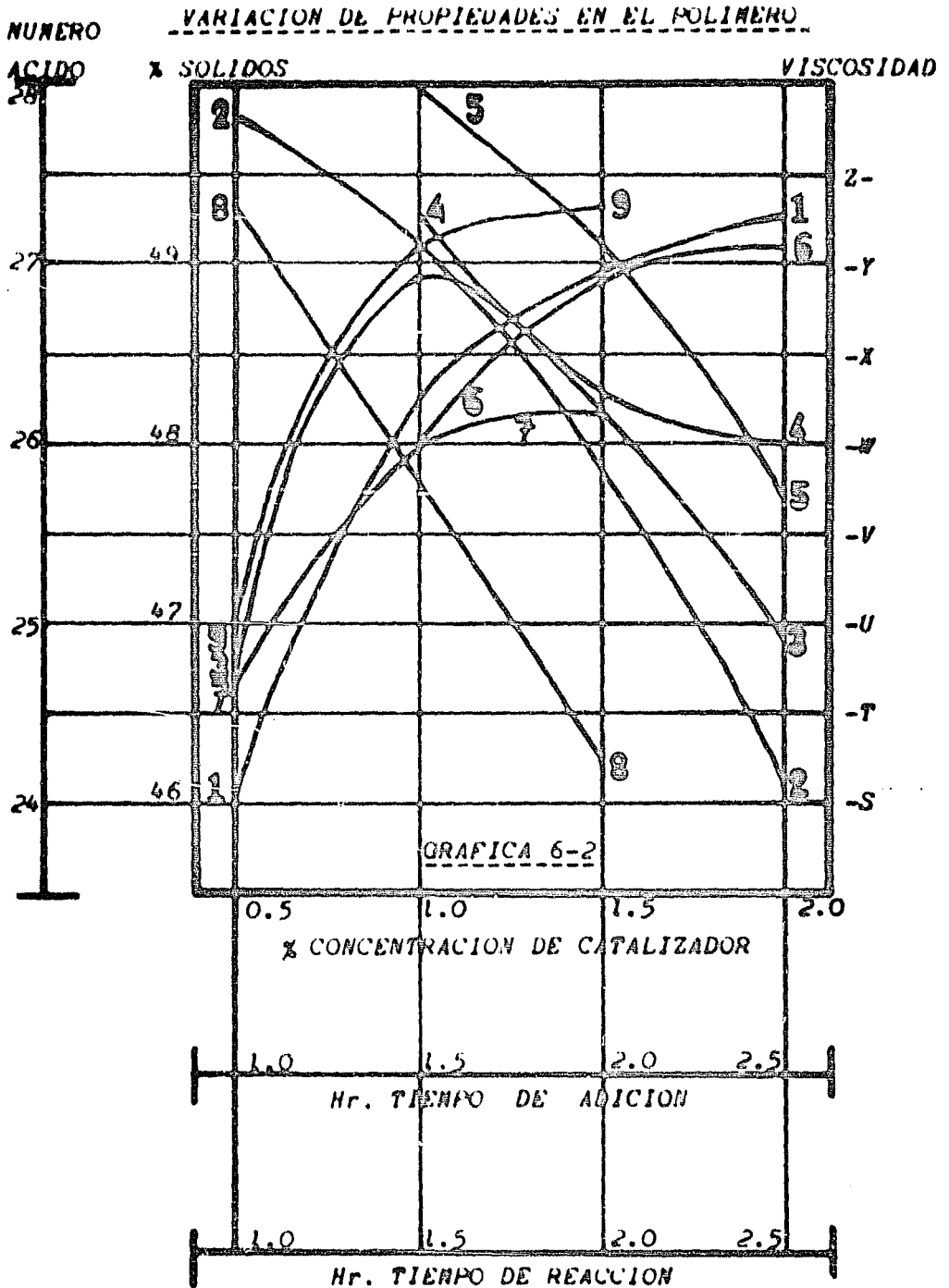
Variación del número ácido con el tiempo de reacción. (8)

Variación del porcentaje de sólidos con el tiempo de reacción. (9)

Todas estas gráficas de variación, se establecen para una misma relación de monómeros en la mezcla reaccionante.

En todas las experiencias llevadas a cabo, se utilizó el mismo sistema de reflujo, alimentación y "corte".

Debido a la relativa pureza del material empleado, así como a la facilidad de limpieza en los materiales de Laboratorio; el filtrado de la resina no se consideró como necesario. Al momento de trabajar a escala industrial, esta operación será muy importante.



En la tabla 6.5 se dan datos más precisos de la variación de la viscosidad y el número ácido con el tiempo, para el caso del experimento número 10.

El número ácido se calculó considerando un 50% de sólidos, ante la imposibilidad de efectuar determinaciones del porcentaje de sólidos, en cada uno de los muestreos.

T A B L A 6.5

HISTORIA DEL EXPERIMENTO # 10

HORA	TEMP.	ISC.	AGITACION	NUMERO ACIDO.	OBSERVACIONES
0 hrs.	19°C	-----	lenta	----	Cargamos 2/3 partes solvente
0 hr.5'	19 °C	-----	lenta	----	Empezamos a Calentar.
0 hr.25'	72 °C	-----	lenta	----	Continúa el Calentamiento.
0 hr.37'	122°C	-----	lenta	----	Reflujo muy Lento.
0 hr.40'	123°C	-----	lenta	----	Reflujo Lento.
0 hr.45'	124°C	-----	lenta	----	Empezamos a adicionar la mezcla de monómeros y Catalizador.
1 hora.	122°C	-----	lenta	----	Continúa Adición.
1 hr. 15'	126°C	-----	lenta	----	Continúa Adición. Aumenta mucho el reflujo. FUERA CALOR.
2 horas.	127°C	-----	lenta	----	Continúa Adición. Reflujo fuerte.
3 hr.15'	128°C	-----	lenta	----	Termina Adición. Reflujo Fuerte.
3 hr.15'	128°C	T	lenta	31.80	Primera Muestra.
3 hr.45'	128°C	1/3h U	lenta	30.00	Segunda Muestra. Reflujo Fuerte.

CONTINUACION TABLA 6.5

4 hr. 15'	128°C	1/31 V	lenta	26.80	Tercera Muestra. Reflujo Fuerte.
4 hr. 45'	129°C	1/2h V	aumenta	25.10	Cuarta Muestra. Reflujo Fuerte.
5 hr. 10'	129°C	1/3h W	cte.	24.20	quinta Muestra. Reflujo Fuerte.
5 hr. 15'	129°C	-----	cte.	-----	"Corte"-adición Resto Solvente.
5 hr. 35'	73°C	-----	lenta	-----	Continúa en- friándose.
6 hr. 05'	31°C	-----	lenta	-----	Continúa En- friamiento.
6 hr. 40'	26°C	-----	lenta	-----	Termina En- friamiento.
6 hr. 45'	26°C	-----	-----	-----	Descargamos.

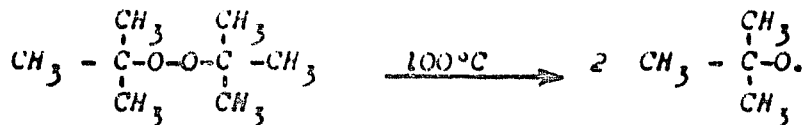
La agitación se varía en el experimento, de manera de mantenerla más o menos constante durante todo su desarrollo. Esto también tiene por objeto, evitar la formación de espuma.

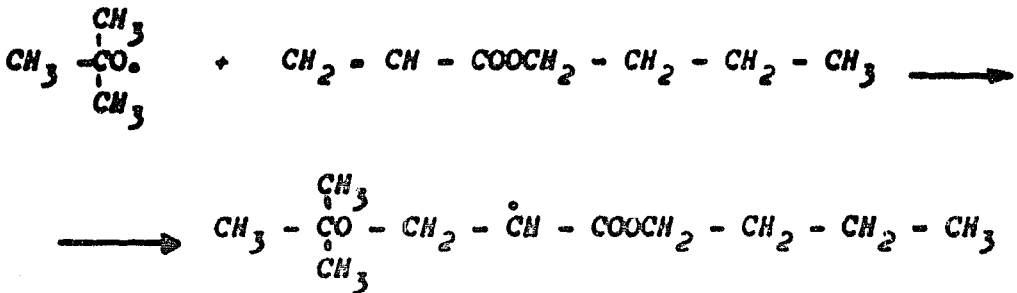
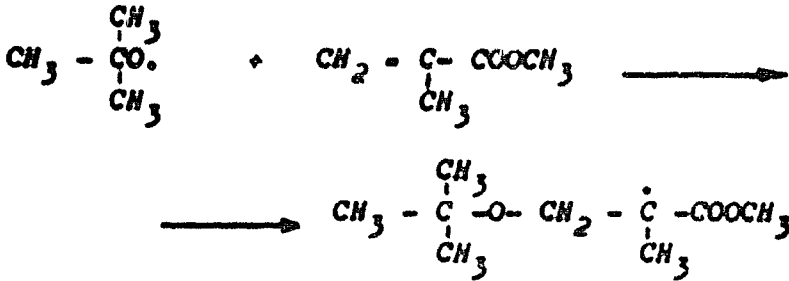
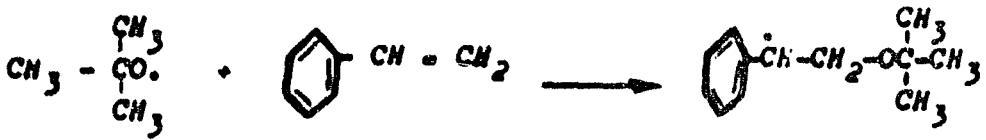
La temperatura, en casi todo el proceso, es controlada por la exotermicidad de la reacción.

V-1-C MECANISMO DE LA REACCION EFECTUADA

Considerando que prácticamente, los tres monómeros que se van a polimerizar son: Acetil Metacrilato, Butil Acrilato y Estireno; y que esta copolimerización será en relación molar; así como que pequeñas cantidades de Acido Metacrílico se intercalarán en la cadena; el mecanismo propuesto sería el siguiente:

1) INICIACION DE LA CADENA:



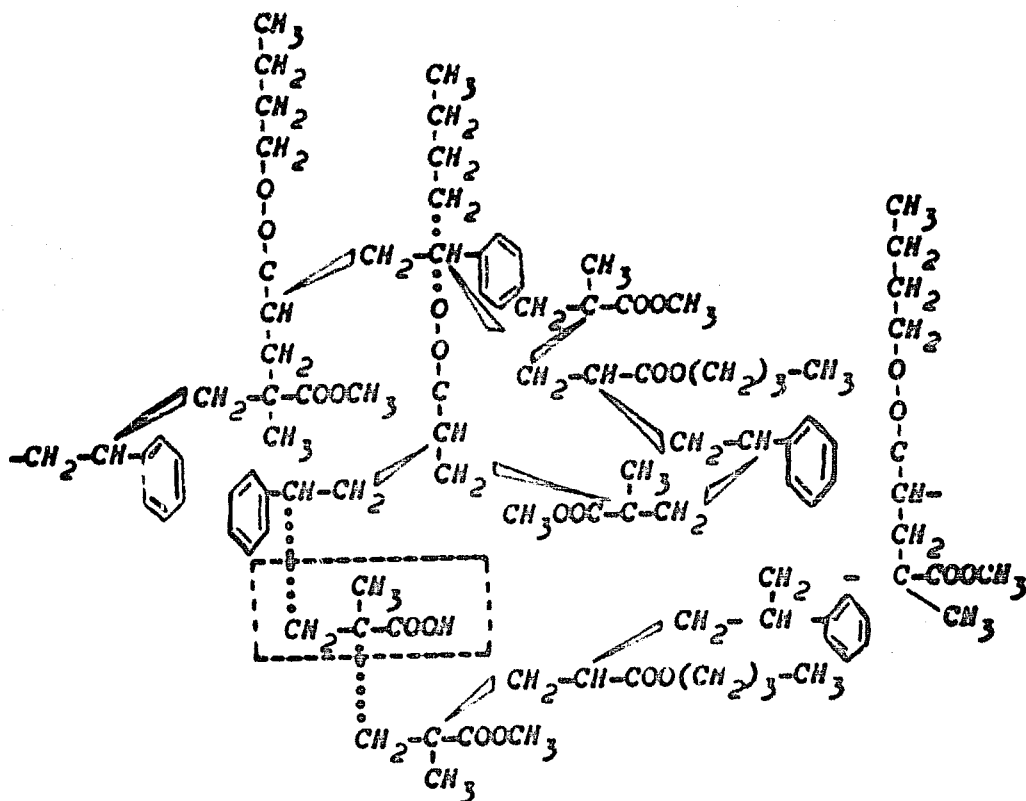


La cadena puede ser iniciada por cualquiera de estos tres radicales, pero al final se obtendrá la misma cadena. (Sección III-B-1).

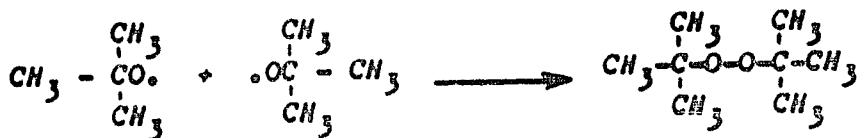
2) PROPAGACION DE LA CADENA :

La cadena formada tendrá más o menos la siguiente configuración, formando una estructura de tipo cruzado, y con algunas moléculas de Acido Metacrílico intercaladas esporádicamente, lo cual impartirá propiedades de flexibilidad y dureza a la película, además de formar bases para el cruzamiento con otro tipo de resinas.

Estructura de la cadena formada :



TERMINACION DE LA CADENA :



Peróxido de Diterbutilo

El solvente se colocará en los intersticios de la molécula formada, formando una fase algo hinchada de la misma.

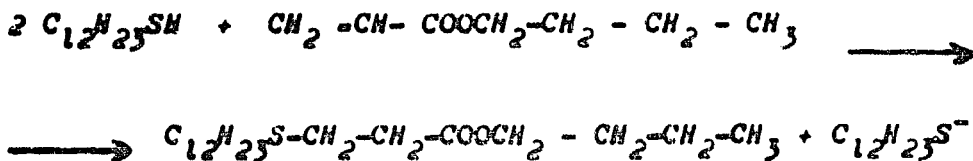
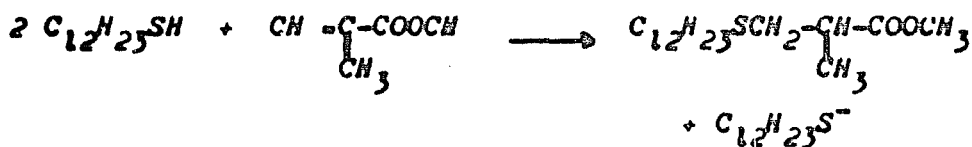
VI-D PROGRESO DE LA REACCION

Ante la imposibilidad de conocer; para reacciones de este tipo; valores de orden de reacción, velocidad de reacción, etc. y debido a lo complicado que sería establecer un modelo cinético, que nos permitiera seguir el curso de la reacción; nos limitaremos a seguir este curso, mediante datos de variación de concentración de cada uno de los monómeros, con el tiempo de reacción.

La concentración de los monómeros en el sistema reaccionante, la obtenemos de datos experimentales obtenidos en la siguiente forma :

La reacción de ésteres Acrílicos, como el Metil Metacrilato y el Butil Acrilato, con dodecil mercaptano, es una reacción selectiva. Así pues, al hacer reaccionar una muestra de resina con un exceso de Dodecil Mercaptano, en medio ácido, podremos posteriormente titular el exceso de Dodecil Mercaptano con Solución de Iodo, y así saber la cantidad de Metil Metacrilato y Butil Acrilato que aún no han reaccionado y que están presentes en la solución de la resina.

La reacción llevada a cabo es la siguiente :



El Estireno no reacciona con el Dodecil Mercaptano, por no tener un grupo éster en su molécula.

Basándonos en el hecho, de que la reacción se efectúa en relación molar de monómeros de 1/1/1, tendremos que de la reacción con Dodecil Mercaptano, el 56.1 % corresponderá al Butil Acrilato, y el 43.9% corresponderá al Metil Metacrilato :

$$\text{Butil Acrilato} \frac{128.17}{128.17 + 100.11} \times 100 = 56.1 \%$$

$$\text{Metil Metacrilato} \frac{100.11}{128.17 + 100.11} \times 100 = 43.9 \%$$

La cantidad de Estireno presente, será :

$$\begin{aligned} \% \text{ Estireno} &= \% \text{ Metil Metacrilato} \left(\frac{104.14}{100.11} \right) \\ &= \% \text{ Metil Metacrilato} (1.04) \end{aligned}$$

donde : 128.17, 100.11, y 104.14 son los pesos moleculares de : Butil Acrilato, Metil Metacrilato y Estireno, respectivamente.

El procedimiento consiste en pesar entre 1.5 y 5 gramos de muestra de la resina en formación, dentro de un matraz Erlenmeyer; agregamos 25 ml. de Tolueno y 20 ml. de Dodecil Mercaptano en solución 0.1 N de alcohol etílico absoluto. Se burbujea Nitrógeno por 60 segundos y se agregan dos gotas de fenolftaleína. Se lleva el sistema hasta virre alcalino (Usamos KOH 0.1 N), y en éste punto se agregan 10 ml. de exceso de la misma Potasa Alcohólica. Se tapa el matraz, se agita, y se deja reposar 15 minutos. Cumplido el tiempo de reposo, se agrega 1 ml. de ácido Acético Glacial y 50 ml. de Metanol Q.P. y se titula toda la mezcla, hasta color amarillo permanente, utilizando una solución de Iodo 0.1 N.

El mismo procedimiento se efectúa en un blanco con todos los reactivos, pero sin muestra de resina.

El cálculo del porcentaje de Metil Metacrilato y Butil Acrilato, se realiza en la siguiente forma:

$$\% \text{ de Monómeros de Metil Metacrilato y Butil Acrilato.} = \frac{(A-B) N \times 1000}{N \times \% \text{ Sólidos}}$$

donde :

A = ml. de solución de Iodo, usados para titular el blanco.

B = ml. de solución de Iodo, usados en titular la muestra.

N = Normalidad de la solución de Iodo.

N = Gramos de muestra de resina.

% Sólidos = Porcentaje de sólidos de la resina, al efectuarse la titulación. Se consideró 50 % de Sólidos.

REFERENCIA : Beasing Tyler Analytical Chemistry
21, 1073, (1949).

Los datos obtenidos, se lograron utilizando una solución de Iodo 0.1234 N.

La titulación del blanco, conteniendo las cantidades especificadas, se lleva 25.5 ml. de solución de Iodo 0.1234 N.

La cantidad de Iodo utilizada, será función, también, del Acido Metacrílico presente en la mezcla de reacción. Como en éste caso la cantidad de Acido Metacrílico es muy pequeña, en relación a los otros monómeros; su influencia en los resultados obtenidos se considera como despreciable.

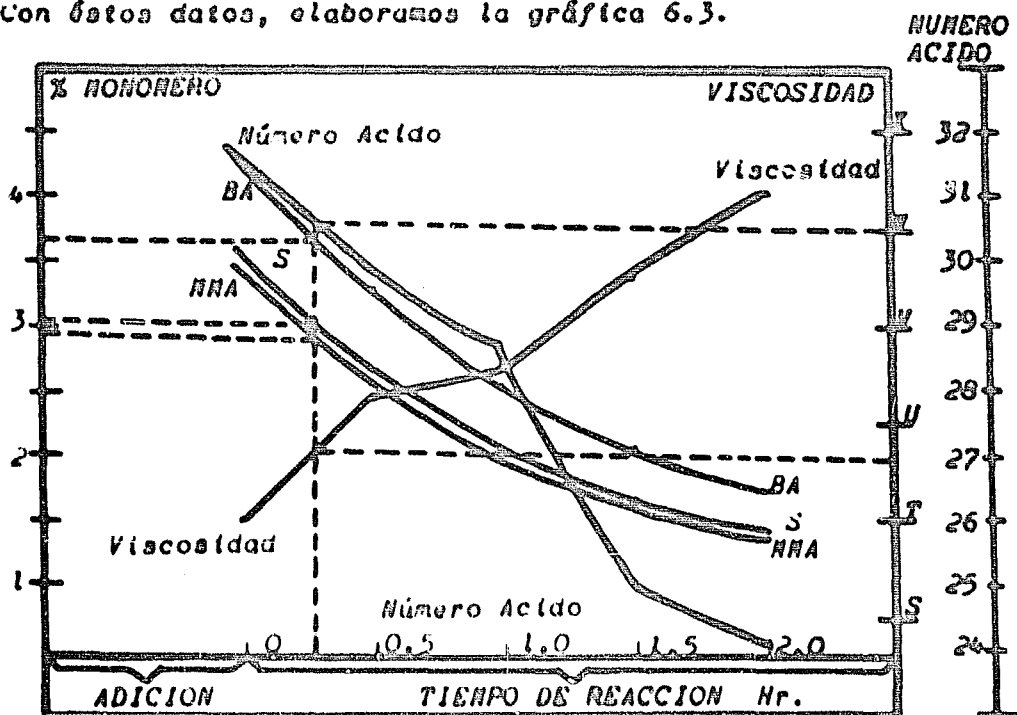
A continuación, se presentan datos obtenidos por éste método, en el experimento # 10. TABLA 6.6.

En la tabla 6.6 se considera como el tiempo de reacción 0, el tiempo en el que se termina de añadir la mezcla de monómeros y catalizador.

T A B L A 6.6

PROGRESO DE LA REACCION EN EL EXPERIMENTO # 10								
Hr. de reac- ción.	Peso Hueb- ra. tra.	Vol. I. B.	% NNA y BA.	% NNA	% BA	% Esti- peno.	Visco- sidad.	Núme- ro A- cido.
0.0	6 g.	6.30	7.90	3.46	4.44	3.60	T	31.80
0.5	5 g.	13.55	5.90	2.59	3.31	2.70	1/3 h U	30.00
1.0	6 g.	14.30	4.62	2.03	2.59	2.11	1/3 L V	26.80
1.5	6 g.	16.50	3.70	1.62	2.08	1.69	1/2 h V	25.10
2.0	6 g.	18.00	3.09	1.36	1.73	1.42	1/3 h W	24.20

Con estos datos, elaboramos la gráfica 6.3.



G R A F I C A 6.3

Esta gráfica nos indica la variación en la composición con el tiempo de reacción.

C A P I T U L O V I I

C A P A C I D A D D E O P E R A C I O N

El principal uso al que se destina este tipo de resinas, es la fabricación de esmaltes Acrílicos, los cuales son muy usados en la industria Automotriz y se han empezado a utilizar con éxito en línea blanca. Debido a las excelentes propiedades de Brillo, dureza, flexibilidad, termoestabilidad, etc., que imparten éstos esmaltes, su uso se ha generalizado en compañías como : Ford Motor Co., Fábricas Automex y Vehículos Automotores Mexicanos S.A. y en algunas compañías fabricantes de línea blanca.

La necesidad de producción de la resina en cuestión, se estimará en función de la cantidad de resina necesaria, para abastecer la industria de pinturas, que fabrica los esmaltes para la industria Automotriz y para línea Blanca.

PRODUCCION DE AUTOMOVILES DE 1964 a 1969 (Num. Unidades)

<u>EMPRESA</u>	<u>1964</u>	<u>1965</u>	<u>1966</u>	<u>1967</u>	<u>1968</u>	<u>‡1969</u>
Fábricas Automex	13805	22244	20000	18337	19123	22493
Ford Motor Co.	12339	16183	17340	15924	19763	18952
V.A.M.S.A	3647	6988	8470	8470	9080	9980
T O T A L	29791	45415	45810	42731	47966	51425

‡ Cuota de fabricación autorizada.

FUENTE : Permisos expedidos por la S.I.C.

PRODUCCION DE CARIONES EN 1968 - Numero de Unidades.

<u>EMPRESA</u>	<u>1968</u>
Fabricas Automex	9515
Ford Motor Co.	9821
V.A.H.S.A.	1420
T O T A L	20756

FUENTE : Permisos expedidos por la S.I.C.

Producción total de unidades en 1968 ;

47966 autos

20756 camiones

68722 unidades

Producción de Unidades en 1968 ----- 68722

Aumento anual de la producción Automotriz ----- 8 %

Tiempo estimado de obsolescencia en México

de los Esmaltes Acrílicos ----- 7 años
(1976)

Producción esperada en 1976. Unidades. ----- 127150

Esmalte promedio usado por unidad. ----- 7 lt.

Esmalte usado en 127150 unidades. ----- 890050 lt.

Estimación de la cantidad de Esmalte

usado en línea blanca. ----- 100000 lt.

Cantidad de resina en un Esmalte. ----- 50 % Vol.

Cantidad de resina a producir ----- 495025 lt.

500000 lt.

La demanda, para 1976, de ésta resina se estima sea de 500000 litros anuales, por lo tanto el diseño del equipo necesario para producir la resina, y abastecer el mercado, se hará en función de dicha demanda; aún cuando en los primeros años, se trabaje con el equipo sobrado.

T A B L A 7.2

ESTIMACION DE LA PRODUCCION ANUAL

AÑO	PRODUCCION ESPERADA	
1970	68722 (1.08) ² (7)(0.5) Automotriz	+ 50000 (0.5) = 305600 l. Línea Blanca
1971	68722 (1.08) ³ (7)(0.5)	+ 60000 (0.5) = 333000 l.
1972	68722 (1.08) ⁴ (7)(0.5)	+ 68000 (0.5) = 361000 l.
1973	68722 (1.08) ⁵ (7)(0.5)	+ 76000 (0.5) = 391000 l.
1974	68722 (1.08) ⁶ (7)(0.5)	+ 84000 (0.5) = 423000 l.
1975	68722 (1.08) ⁷ (7)(0.5)	+ 92000 (0.5) = 457500 l.
1976	68722 (1.08) ⁸ (7)(0.5)	+ 100000(0.5) = 495025 l.

El porcentaje de equipo sobrado, irá disminuyendo proporcionalmente al aumento de producción anual, obteniéndose los valores de la Tabla 7.3.

T A B L A 7.3

Año	Capacidad de Producción.	Producción Esperada.	% de exceso de equipo.
1970	500000 l.	305600 l.	38.9
1971	500000 l.	333000 l.	33.4
1972	500000 l.	361000 l.	27.8
1973	500000 l.	391000 l.	21.8
1974	500000 l.	423000 l.	15.4
1975	500000 l.	457500 l.	8.5
1976	500000 l.	495025 l.	----

VII-A CICLO ESTIMADO DE OPERACION

Cargado de Solventes-----	0.5 hrs.
Tiempo de calentamiento hasta la temperatura de Reacción -----	1.5 hrs.
Tiempo de adición de monómeros -----	2.5 hrs.
Tiempo de Reacción -----	2.0 hrs.
Tiempo de cortado -----	0.5 hrs.
Tiempo de filtrado y envasado en tambores -----	4.0 hrs.
Tiempo de limpieza completa -----	3.0 hrs.
Eventualidades -----	1.0 hrs.
TIEMPO TOTAL POR LOTE -----	16 horas
TIEMPO DE TRABAJO : Dos turnos diarios de 8 horas c/u.	

VII-B CAPACIDAD DE OPERACION POR LOTE

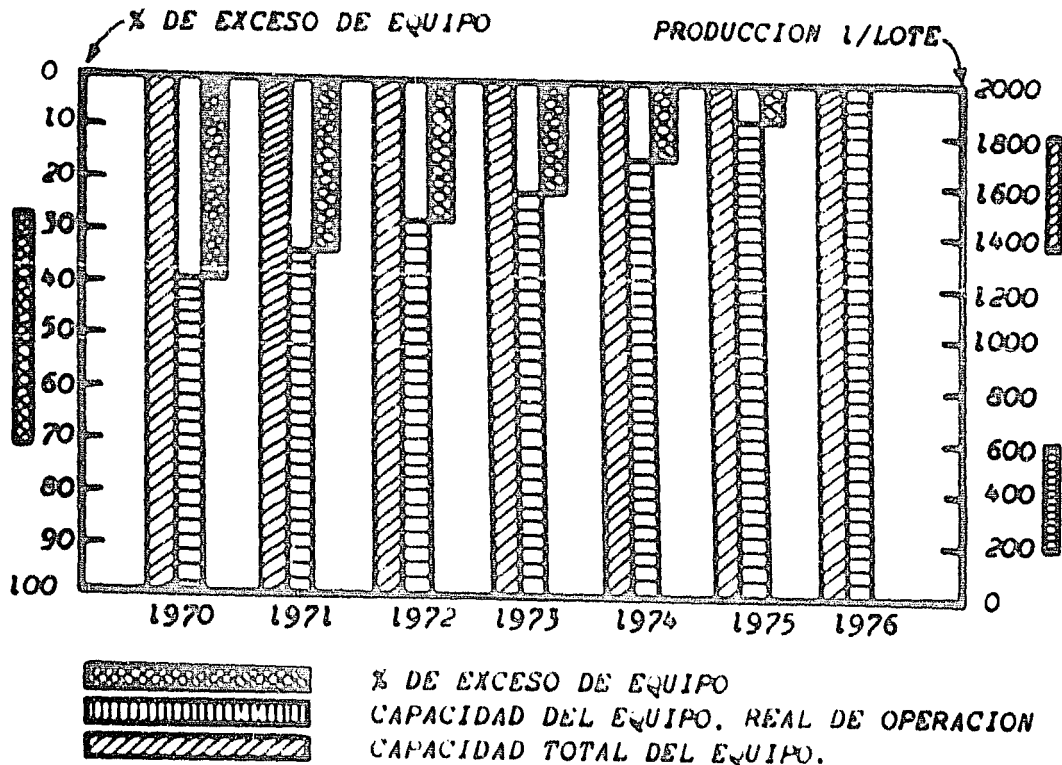
Capacidad por lote = $500000/261 = 1920$ l ---- 2000 l.
 Lotes producidos al año = 261

La capacidad de operación será de 2000 l. como máximo, pero en los primeros años, trabajará a capacidades menores y variables con el año de producción :

T A B L A 7.4

CAPACIDAD DE PRODUCCION POR LOTE			
ANO	CAPACIDAD POR LOTE	CAPACIDAD TOTAL	EXCESO EQUIPO
1970	1222 l. = 1099 Kg.	2000 l.	38.9 %
1971	1332 l. = 1187 Kg.	2000 l.	33.4 %
1972	1444 l. = 1287 Kg.	2000 l.	27.8 %
1973	1564 l. = 1393 Kg.	2000 l.	21.8 %
1974	1692 l. = 1508 Kg.	2000 l.	15.4 %
1975	1830 l. = 1630 Kg.	2000 l.	8.5 %
1976	2000 l. = 1780 Kg.	2000 l.	-----

De acuerdo a los datos anteriores, elaboramos la gráfica 7.1, que nos muestra la manera y capacidad de operación del equipo a diseñar, en cada uno de los años de operación :



CAPACIDAD DE OPERACION DEL EQUIPO
GRAFICA 7.1

El diseño del reactor de polimerización, se hará en base a una capacidad de operación de 2000 litros de resina por lote.

C A P I T U L O V I I I

CONDICIONES DE OPERACION

Habiendo establecido, y acondicionado cada una de las variables que interviene en el proceso; en este capítulo describiremos el proceso a seguir, para la manufactura de la resina, en lotes de 2000 litros, equivalentes a 1780 Kg. para una gravedad de 0.690 Kg./l en el producto terminado

VIII-A PROCESO SEGUIDO

En un reactor cilíndrico de tapas semiesféricas, se cargan las siguientes cantidades de solvente, por lote de producción :

Hidrocarburos Aromáticos	297.0 Kg.	345.0 l./20°C
Acetato de Celosolve	148.5 Kg.	153.4 l./20°C
Alcohol Butílico	148.5 Kg.	188.0 l./20°C
<hr/>		
SOLVENTE DE REACCION	594.0 Kg.	686.4 l./20°C

Se cierra el reactor, y se empieza a introducir vapor por la chaqueta, hasta alcanzar 122°C; temperatura a la cual la mezcla de solventes de reacción, empieza a evaporarse en grandes cantidades.

Para regresar el solvente al sistema, es necesario, establecer un sistema de reflujo total, mediante un condensador de tubos enfriado por agua.

Una vez establecido un reflujo lento, se empieza la alimentación de la mezcla de monómeros y catalizador, los cuales han sido previamente mezclados; en la siguiente cantidad :

Estireno	265.8 Kg.	295.0 l./20°C
Metil Metacrilato	248.8 Kg.	265.0 l./20°C
Butil Acrilato	322.7 Kg.	362.0 l./20°C
Acido Metacrílico	34.9 Kg.	34.6 l./20°C
Peróxido Diterbutilo	17.8 Kg.	22.4 l./20°C
<hr/>		
MONOMEROS Y CATALIZADOR	890.0 Kg.	979.0 l./20°C

Debido al fuerte poder oxidante del catalizador, la mezcla de monómeros y catalizador, no debe efectuarse, a menos de poderse alimentar al reactor en las tres horas siguientes.

La velocidad de alimentación de ésta mezcla, deberá ser de :

$$\frac{890 \text{ Kg.}}{2.5 \text{ horas de Adición}} = 356 \text{ Kg./hr.} = 391.6 \text{ l./hr.}$$

El reflujo de solvente tiene que ser mantenido en un nivel más o menos constante durante todo el período de adición. Con la adición de monómeros al sistema, empezará la reacción de polimerización, la cual es exotérmica, por lo que se hace necesario eliminar el vapor en la chaqueta de calentamiento. Debido a ésta exotermicidad, la temperatura se elevará hasta más o menos 130°C, aumentando, por consiguiente, la cantidad de reflujo.

Terminada la adición de monómeros, el reflujo debe mantenerse a un nivel constante, alimentando o eliminando vapor, por espacio de dos horas o por el tiempo necesario para alcanzar las propiedades requeridas.

Durante las dos horas de reacción, se deben tomar muestras para viscosidad y número ácido; con intervalos de media hora, adicionando a la muestra obtenida el solvente necesario para llevarla a 50% de sólidos.

Obtenidas las propiedades requeridas, se procede a alimentar las siguientes cantidades de solvente de "corte" de reacción:

Hidrocarburos Aromáticos	148.0 Kg.	171.0 l./20°C
Acetato de Celosolve	74.0 Kg.	75.2 l./20°C
Alcohol Butílico	74.0 Kg.	88.4 l./20°C
<hr/>		
SOLVENTE DE "CORTE "	296.0 Kg.	334.6 l./20°C

Estos solventes son alimentados a un tanque elevado, donde previamente se tenía la mezcla de monómeros y catalizador; y desde donde deben alimentarse lo más rápidamente posible al reactor.

Añadido el solvente de "corte" a la mezcla reaccionante, se mezcla por 20 minutos, hasta homogeneizarse, y en caliente, alrededor de 75°C, se empieza a filtrar la mezcla por un filtro tipo "Sparkler". En caso de que el proceso de filtrado, sea muy lento, se inyectará CO₂, para aumentar la velocidad de filtrado.

Debido a la sencillez de la reacción, no hay subproductos, y la totalidad del material en reacción, es recuperado; perdiéndose solo el equivalente a un 2% del total, por material que se queda en las paredes del reactor, en el calentador, y en el filtro.

1780.0 Kg. totales cargados.	2000.0 l.
-35,6 Kg. Pérdida de Material	-40.0 l.

1744.4 Kg. RENDIMIENTO 1960.0 l.

Este tipo de resinas, debe ser envasado en re-

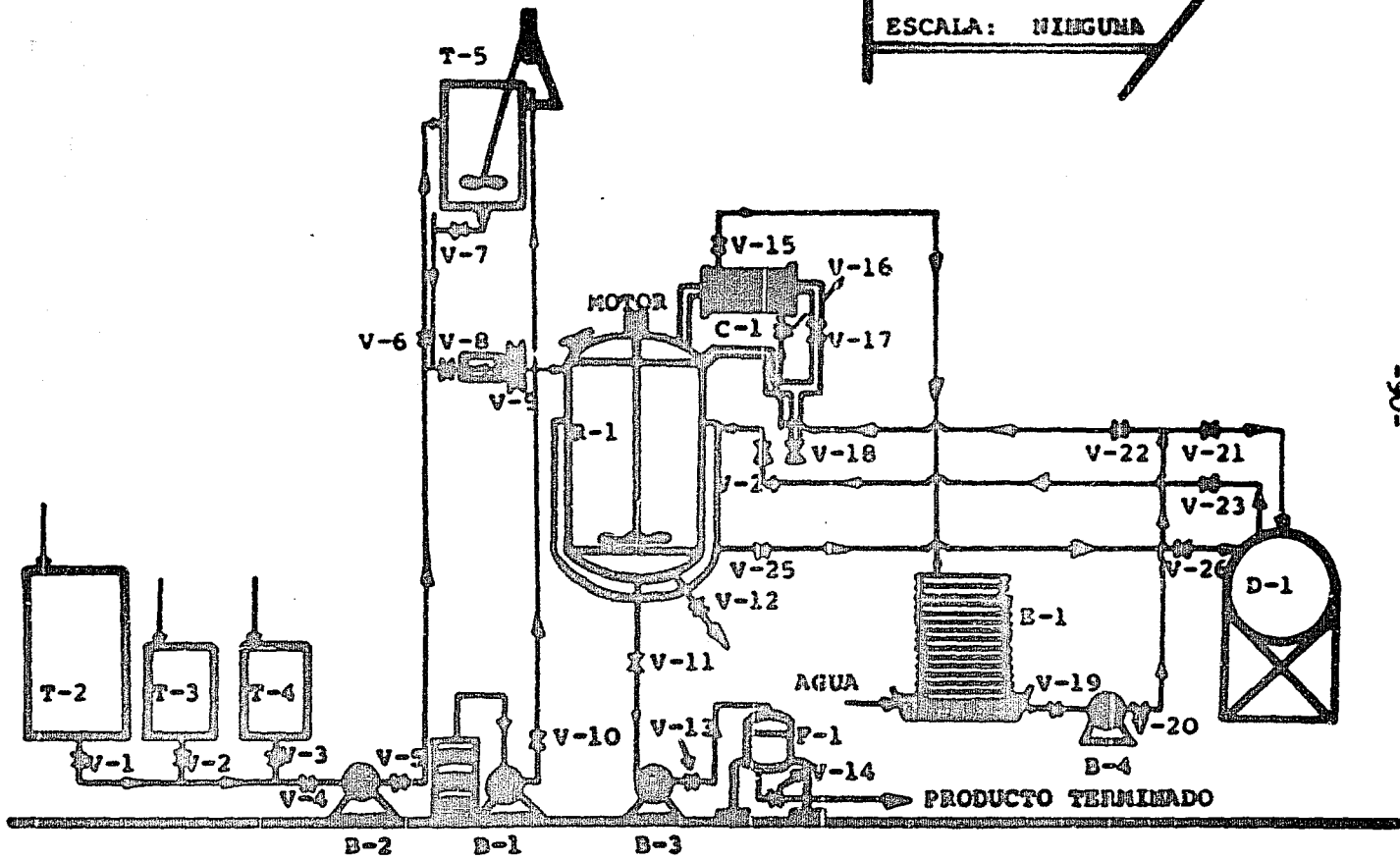
recipientes o tambores con recubrimiento fenólico, pues de lo contrario reaccionaría con el Zinc del acero normal, formándose Hidrógeno, el cual ejercería presión, y haría estallar el recipiente.

El acarreo de monómeros y solventes al tanque elevado de alimentación, se hace por medio de bombeo. Los monómeros se encuentran almacenados en tambores y los solventes en tanques. La cantidad de cada uno de los monómeros se pesa primero, y después se bombea. La cantidad de cada uno de los solventes alimentados al tanque elevado, se conoce mediante un rotámetro que mide el flujo de solvente, y mediante un medidor de nivel en el mencionado tanque elevado de alimentación.

En la figura 8.1 se muestra un diagrama del proceso a seguir, en cuanto a flujos de reactivos y producto; donde :

- R-1 Reactor de Polimerización.
- T-2 Tanque de Almacenamiento de los Hidrocarburos Aromáticos. Soluesso.
- T-3 Tanque de Almacenamiento del Alcohol Butílico.
- T-4 Tanque de Almacenamiento del Acetato de Celosolve.
- T-5 Tanque elevado de alimentación y Premezclado.
- B-1 Bomba de alimentación de monómeros.
- B-2 Bomba de alimentación de solventes.
- B-3 Bomba de descarga del reactor.
- B-4 Bomba de recirculación de agua.
- C-1 Condensador. Sistema de reflujo de solventes.
- D-1 Caldera de Vapor.
- E-1 Torre de enfriamiento de agua.
- F-1 Filtro de Producto terminado.
- V-1 a V-10 Válvulas para manejo de solventes y monómeros.
- V-11 a V-14 Válvulas para manejo de producto terminado.
- V-17-18 y V-23 a V-26 Válvulas manejo reflujo y vapor.
- V-15-16 y V-19 a V-22 Válvulas para manejo de agua.

DIAGRAMA DE PROCESO
ESCALA: NINGUNA



El peróxido de di-terbutilo y el ácido metacrílico se tienen almacenados en porrones de polietileno, y la cantidad exacta para cada carga se debe alimentar directamente al tanque elevado de alimentación.

El control de porcentaje de cada uno de los monómeros en la resina, solo se hace en lotes escogidos al azar, en el año de producción.

Los valores de viscosidad y número ácido obtenidos durante el tiempo de reacción, se deben comparar para cada lote con el standard o patrón elaborado, y anexarse a la historia de cada lote producido.

VIII-B EQUIPO DE PROCESO

El proceso se diseñará para producir 1780 Kg./lote de resina en solución al 50 %, en dos turnos diarios de producción de 8 horas cada uno.

El equipo a diseñar o seleccionar, será :

Sistema de reacción, condensación y reflujo.

Tanques de almacenamiento de solventes.

Tanque elevado de alimentación.

Bombas, tuberías y válvulas para manejo de flujos en el proceso.

Filtro del producto terminado.

Servicios adyacentes de : enfriamiento y recirculación de agua, producción de vapor, etc.

C A P I T U L O I X

DISEÑO DEL EQUIPO DE PROCESO

IX-A REACTOR DE POLIMERIZACION R-1

Este tipo de reactores está provisto de una chaqueta exterior, por la que circula vapor como medio de calentamiento, también está provisto de un condensador que refluja el solvente evaporado en el sistema. Estos reactores son completamente cerrados y solo requieren de una válvula de seguridad como protección.

El reactor debe ser agitado, para proporcionar mayor superficie de reacción y mejorar la transmisión de calor.

El reactor que se va a diseñar, será de colocación vertical, y forma cilíndrica. La operación es intermitente en fase homogénea y en un proceso térmico no adiabático; con tendencias a trabajar isotérmicamente, debido al aislamiento del reactor.

La chaqueta de calentamiento debe construirse, en forma de que la trayectoria del vapor sea lo más rápida posible. La altura de líquido en el reactor deberá ser igual al diámetro del reactor, pues de lo contrario, se necesitaría de un sistema de recirculación interior, por medio de bomba, o varias propelas en el agitador y baffles especialmente diseñados, para mejorar la agitación y la transmisión de calor.

Haciendo un balance para un componente de reacción, digamos estireno, en un reactor de tipo intermitente, donde la composición es uniforme en todo el reactor, en un tiempo t :

$$\left(\begin{array}{l} \text{Velocidad de desaparición} \\ \text{de estireno.} \end{array} \right) = - \left(\begin{array}{l} \text{Velocidad de acumulación} \\ \text{de estireno,} \end{array} \right)$$

cuyos términos, pueden ser evaluados en la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \text{Velocidad desaparición Estireno.} &= \frac{\text{moles } S}{\text{tiempo}} = (-r_s) V & S = \text{Estireno} \\ & & \text{Volumen de reactor ocupado.} \\ (9.2) &= \left(\frac{\text{moles } S \text{ reaccionando}}{\text{tiempo} \times \text{Vol. reacción}} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Velocidad Acumulación Estireno.} &= \frac{\text{moles } S}{\text{tiempo}} = \frac{dN_s}{dt} = \frac{d(N_{s_0} - N_{s_0} X_s)}{dt} \\ &= -N_{s_0} \left(\frac{dX_s}{dt} \right) \end{aligned} \quad (9.3)$$

donde :

N_s = Número de moles de Estireno, en cualquier tiempo t .

N_{s_0} = Número de moles iniciales de Estireno, a $t = 0$.

X_s = Conversión del Estireno, en un tiempo t .

Por lo tanto :

$$(-r_s) V = N_{s_0} (dX_s/dt) \quad (9.4)$$

Integrando :

$$t = N_{s_0} \int_0^{X_s} \frac{dX_s}{(-r_s)V} \quad (9.5)$$

Como el volumen al principio, y al final es el mismo :

$$t = C_{s_0} \int_0^{X_s} \frac{dX_s}{-r_s} = - \int_{C_s}^{C_{s_0}} \frac{dC_s}{-r_s} \quad (9.6)$$

Ante la imposibilidad de conocer el comportamiento cinético de la reacción, y por lo tanto de establecer su velocidad de reacción r_p , no podremos conocer el tiempo de cocinado t , necesario para llevar la polimerización hasta un grado determinado. Así pues, el diseño del reactor se efectuará en base de datos prácticos, obtenidos en las pruebas de laboratorio; es decir, un tiempo de adición de monómeros de 2.5 horas y un tiempo de cocinado o reacción de 2 horas.

A-1 VOLUMEN DEL REACTOR

El volumen del reactor deberá ser un 33% más grande, que el volumen ocupado por el líquido en reacción, para facilitar el proceso :

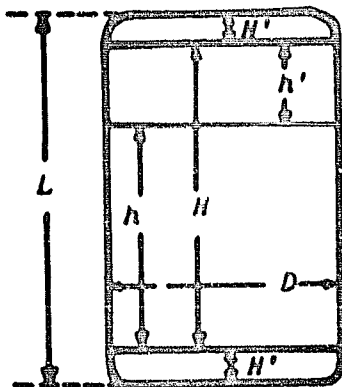
$$V_{\text{reactor}} = 1.33 (V_{\text{producción}}) = V_r = 1.33 (V_r')$$

$$V_{\text{reactor}} = 1.33 \times 2000 = 2660 \text{ l.} = 2.66 \text{ m}^3.$$

A-2 DIMENSIONES DEL REACTOR :

El reactor será de forma cilíndrica y colocación vertical. Los extremos del reactor están formados por casquetes Torlesféricos.

La altura del líquido en el reactor = h , deberá ser igual al Diámetro D del reactor, de tal manera que :



$$h = D = 2r_c \quad (9.7)$$

H' = Altura o cuerda del casquete.

H = Altura del cilindro.

h = Altura de líquido en el cilindro.

D = Diámetro del cilindro.

r_c = Radio del cilindro

r' = Radio del casquete

h' = Altura en el cilindro, del espacio libre.

$V'r$ = Volumen del reactor a llenar = 2000 l.

$$V'r = 3.14 \times (r_c)^2 h + \text{Vol. Cabeza inferior} \quad (9.8)$$

$$V \text{ casquete inferior} = V_{ct} = 6.28 (H')^2 \left(r' - \frac{H'}{3} \right) \quad (9.9)$$

Por consideraciones de tipo económico, las dimensiones más usuales, serán :

$$r' = r_c = D/2 \quad (9.10)$$

$$H' = 0.135 r' = 0.0675 D$$

sustituyendo :

$$V_{ct} = 6.28 \left(0.0675 D \right)^2 \left(\frac{D}{2} - \frac{0.135 D}{6} \right)$$

$$V_{ct} = 0.0286 D^2 \left(\frac{2.865 D}{6} \right) = 0.01365 D^3$$

$$V'r = 2000 \text{ l.} = 3.14 (D/2)^2 D + 0.01365 D^3 = 0.79965 D^3$$

$$D = \left(\frac{2 \times 10^6}{0.79965} \right)^{1/3} = 138.5 \text{ cm.} = 1.358 \text{ m.}$$

$$Vr = 2660 \text{ l.} = 2V_{ct} + 3.14 H (r_c^2) = 2.66 \times 10^6 \text{ cm.}^3 \quad (9.11)$$

$$Vr = 2 (0.01365)(135.8)^3 + 3.14 (67.9)^2 H$$

$$2.66 \times 10^6 = 0.06825 \times 10^6 + 0.01451 \times 10^6 H$$

$$H = 179.4 \text{ cm.}$$

$$h' = H - h = 179.4 - 135.8 = 43.6 \text{ cm.}$$

DIMENSIONES : $D = h = 135.8 \text{ cm.} = 1.358 \text{ m.}$

$$H' = 9.16 \text{ cm.} = 0.0916 \text{ m.}$$

$$r_c = r' = 67.9 \text{ cm.} = 0.679 \text{ m.}$$

$$H = 179.4 \text{ cm.} = 1.794 \text{ m.}$$

$h' = 43.6 \text{ cm.} = 0.436 \text{ m.}$
 $L = 197.7 \text{ cm.} = 1.977 \text{ m.}$
 $V_{cl} = V_{ca} = 33.9 \text{ l.}$
 $V'_{r} = 2000 \text{ l.}$
 $V_r = 2660 \text{ l.}$
 $V \text{ espacio libre} = 660 \text{ l.}$

A-3 ESPESOR DE PARED DEL REACTOR

a) CILINDRO

El diseño de espesor de pared, se hace en función de la temperatura y presión de operación.

Temperatura de operación, para diseño = 150°C

Presión de operación, para diseño = Factor seguridad \times Pat.
= $2 \times 11.3 = 22.6 \text{ psi.}$

Se tiene la siguiente ecuación de diseño para recipientes cilíndricos :

$$t = \frac{P R}{S E - 0.6 P} + C \quad (9.12)$$

donde :

- t = Espesor de pared del cilindro
- P = presión de diseño = $22.6 \text{ psi.} = 1.59 \text{ Kg./cm}^2$
- R = Radio interior del cilindro = $r' = 67.9 \text{ cm.}$
- S = Esfuerzo permisible del acero = 1318 Kg./cm^2 . (SS)
- E = Eficiencia de soldadura = $85 \% = 0.85$
- C = Coeficiente de corrosión = 0.1 cm.

Se utiliza esta ecuación, por solo considerar que controla el esfuerzo de tensión, producido por la presión interior del cilindro.

Debido a la corrosividad de los materiales usados, se recomienda usar un reactor vidriado o de Acero Inoxidable. El material escogido es acero inoxidable SS-316.

Por la dificultad de soldar acero inoxidable, se tomó el nivel bajo de eficiencia de soldadura de 85 % sustituyendo :

$$t = \frac{1.59(67.9)}{1318(0.85) - 0.6(1.59)} + 0.1 = 0.1965 \text{ cm.}$$

Espesor del cilindro = 0.1965 cm. = 1/8 Pulgada (Mínimo espesor disponible)

b) ESPESOR DE PARED EN LAS CABEZAS TORIÉSFERICAS

Ecuación de diseño :

$$t = \frac{0.885 P D_c}{S E - 0.1 P} + C \quad (9.13)$$

D_c = Diámetro de la cabeza.

D = Diámetro del cilindro.

$$D_c = D + D/24 + 2 S_f + 2/3 t_{cr} \quad (9.14)$$

$t_{cr} = 5 \frac{1}{8}$ Pulgada = 13 cm. (Tabla 5.7 Brownell y Young)

$S_f = 3.5$ Pulgadas = 8.89 cm. (Tabla 5.8 Brownell y Young)

$$D_c = 135.8 + 135.8/24 + 2(8.89) + 2/3 (13) = 167.9 \text{ cm.}$$

Por lo tanto :

$$t = \frac{0.885 (1.59) (167.9)}{1318(0.85) + 0.1(1.59)} + 0.1 = 0.311 \text{ cm.}$$

Espesor de los casquetes = 3/16 Pulgada.

A-4 AGITADOR DEL REACTOR

El líquido manejado en el reactor alcanza su máxima viscosidad antes de ser cortada la reacción; debido a la alta temperatura existente en ese momento (130 a 135°C), la viscosidad no será muy alta; y será incluso menor de la del producto final, ya "cortado" y enfriado.

Considerando la viscosidad máxima del producto terminado, como Z_2 , en la escala Gardner-Holdt, ésta equi-

valdrá a 3500 centípoise, que será la viscosidad del producto, para la cual, se diseñará el agitador.

El agitador usado debe ser de fácil limpieza, por lo que se recomienda su construcción de Acero Inoxidable.

El agitador recomendado, en estos casos, es de propela, debido a su rápida acción de mezclado y bajo costo inicial. (Perry Pag. 1216; Tercera Edición).

Aún cuando, la potencia del motor no nos da una medida exacta de la eficiencia del mezclado, pues ésta es función del diseño de la propela, sí nos da una idea de la agitación efectuada.

El agitador escogido es de tres aspas sencillas, y colocadas a ángulos iguales de 120°.

a) LONGITUD DE LAS ASPAS

Se determina en función del diámetro de giro de la propela : D_g :

$$D_g = 2/3 (D_r) \quad (9.14)$$

donde ; D_r = Diámetro del reactor

$$D_g = 2/3 (135.8) = 90.5 \text{ cm.} = 2.97 \text{ ft.}$$

La longitud de las aspas estará dada por :

$$L = 0.5 (90.5) = 45.25 = 46 \text{ cm.}$$

b) VELOCIDAD DEL AGITADOR

La agitación efectuada no debe ser muy vigorosa, por la tendencia de la resina en reacción a formar espuma, considerándose 100 RPH. una velocidad adecuada de agitación.

c) POTENCIA DEL MOTOR DEL AGITADOR

Olnoy y Carlson relacionaron la potencia del motor, con las propiedades del líquido agitado y las características del medio agitante; mediante la siguiente ecuación : (Perry Pag. 1226, Tercera Edición) :

$$P = \alpha D_g^{4.7} \eta^{2.85} \rho^{0.85} \mu^{0.15} \quad (9.15)$$

donde :

- P = Potencia requerida en el motor H.P.
- α = Parámetro función del diseño del agitador = 0.00007 para propelas de tres aspas a 120°.
- ρ = Densidad del líquido agitado en Lb./Ft³ a 25°C.
- μ = Viscosidad del líquido agitado en lb./Ft. seg.
- D_g = Diámetro del agitador, en Ft.

La densidad máxima se obtiene, una vez enfriada y "cortada" la resina, y tiene un valor de 0.890 g./l.

$$\rho = 0.890 \text{ g./l.} = 55.5 \text{ Lb./Ft}^3$$

$$\mu = 3500 \text{ centipoise} = 2.35 \text{ Lb./Ft. Seg.}$$

sustituyendo :

$$P = 0.00007 (2.97)^{4.7} (100/60)^{2.85} (55.5)^{0.85} (2.35)^{0.15}$$

$$P = 1.77 \text{ H.P.}$$

El motor escogido, será de 2 H.P. de potencia.

d) POTENCIA ELECTRICA CONSUMIDA POR EL AGITADOR

$$0.74548 \text{ K.W.} = 1 \text{ H.P.}$$

$$\text{Potencia eléctrica consumida} = 2 \times 0.74548 = 1.492 \text{ K.W.-Hr.}$$

De acuerdo al ciclo de operación estimado en el capítulo VII, el tiempo total de agitación por lote, será de 10.5 horas.

$$\frac{\text{Potencia eléctrica consumida}}{\text{Lote Producido}} = 1.492 \times 10.5 = 15.67 \frac{\text{K.W.}}{\text{lote}}$$

Considerando un promedio de 22 lotes producidos por mes :

$$\text{Potencia eléctrica consumida al mes por concepto de agitador} = 328 \text{ K.W.}$$

CARACTERISTICAS DEL AGITADOR

Material ; Acero Inoxidable SS-316.

Tipo : Propela con tres aspas a 120°

Longitud de las aspas : 46 cm.

Velocidad de operación : 100 RPM. Se debe incluir un motorreductor, para poder variar la velocidad de operación a 80 RPM.

Velocidad de operación ; 80 RPM.

Potencia del motor del agitador : 2 H.P.

Potencia eléctrica consumida por el agitador : 328 KW/mes.

Conexión del motor al agitador : Motorreductor de Banda.

Características del motor : 110/220 volts.

50 ciclos/seg. A.C.

Clase I, Grupo D.

La flecha debe colocarse sobre un soporte y mediante un sello mecánico se deben evitar las posibles fugas por la flecha, en la entrada del agitador al reactor.

A-5 CALCULO DE LA CHAQUETA DE CALENTAMIENTO

Se utiliza una chaqueta de acero inoxidable del tipo SS-304, con vapor de alta presión, el cual nos debe llevar el sistema hasta la temperatura de reflujo de la mezcla de solventes de reacción.

La velocidad de circulación de vapor por la chaqueta, debe ser lo mayor posible, para que el espesor de la película de condensado, que se forma, sea el mínimo posible, y aumente el coeficiente total de transmisión de calor.

Se recomiendan espacios de 1 a 3 pulgadas entre la pared de la chaqueta y la pared del recipiente, en este caso, el diseño de la chaqueta, se efectuará para un grosor de la misma, de dos pulgadas.

La transmisión de calor, se ve favorecida por la agitación de la propela, la cual produce un flujo axial, que favorece el calentamiento uniforme de la mezcla en el reactor.

a) ALTURA DE LA CHAQUETA DE CALENTAMIENTO

Esta altura, será función de la altura que alcance el líquido dentro del reactor; considerando el volumen hasta antes de cortar la reacción, y tomando en cuenta la elevación del nivel, por la agitación.

El volumen ocupado será de :

686.4 l. Solvente de reacción.

979.0 l. Monómeros y Catalizador.

1665.4 l. Carga antes de cortar.

Considerando un aumento de un 3 % en el volumen, por la velocidad y el volumen del agitador.

$$V = 1665.4 + 0.03 (1665.4) = 1.716 \text{ m}^3.$$

$$\text{Volumen de diseño} = 1.8 \text{ m}^3.$$

Este volumen, es ocupado, tanto en el cilindro, como en el casquete inferior, de tal manera que :

$$V = 3.14 r_c^2 H_{ch} + 3.14 (H')^2 (r_c - H'/3) \quad (9.16)$$

donde :

H_{ch} = altura que ocupan 1.8 m^3 de líquido, dentro del reactor. = Altura de la chaqueta de calentamiento.

Por lo tanto :

$$H_{ch} = \frac{V}{3.14 r_c^2} - \frac{(H')^2}{r_c} + \frac{(H')^3}{3 r_c} \quad (9.16')$$

sustituyendo :

$$Hch = \frac{1.24}{3.14 (0.679)^2} - \frac{(0.0916)^2}{0.679} + \frac{(0.0916)^3}{3 (0.679)^2}$$

$$Hch = 1.24 - 0.0123 + 0.00055 = 1.23 \text{ m.}$$

Altura de la camisa de calentamiento = 1.25 m.

b) CONDICIONES DE VAPOR EN LA CHAQUETA

CALOR DE REACCION : Q_r :

Esto, será el calor de polimerización de cada uno de los monómeros, sumado de acuerdo a su intervención en la reacción.

Tomando los valores de la tabla 4.1, tendremos :

Calor de Polimerización MMA = 234 BTU/Lb. = Q'_{ma}

Calor de Polimerización BA = 253 BTU/Lb. = Q'_{ba}

Calor de polimerización S = 289 BTU/Lb. = Q'_s

Calor de polimerización ANA = 334 BTU/Lb. = Q'_{ama}

$$\begin{aligned} \text{Calor de reacción} = & \text{Lb. } ma \text{ } Q'_{ma} + \text{Lb. } ba \text{ } Q'_{ba} + \\ & \text{Lb. } s \text{ } Q'_s + \text{Lb. } ama \text{ } Q'_{ama} \quad (9.17) \end{aligned}$$

$$Q_r = 547 (234) + 710 (253) + 584 (289) + 76.8 (334)$$

$$Q_r = 499700 \text{ BTU.}$$

AREA DE CALENTAMIENTO : A_c :

Se considera tanto el area del cilindro, como la del casquete inferior.

$$A_c = 3.14 D Hch + 6.28 H' r_c \quad (9.18)$$

$$A_c = 3.14 (1.358)(1.23) + 6.28 (0.0916)(0.679)$$

$$A_c = 5.64 \text{ m}^2 = 58.6 \text{ ft}^2.$$

CALENTAMIENTO DEL AREA DE INTERCAMBIO DE CALOR : Q_m :

Se necesita elevar la temperatura del acero inoxidable del reactor, desde la temperatura ambiente, hasta la temperatura de reacción; para lo cual, se requiere cierta cantidad de calor sensible; el cual es suministrado por el vapor, en la siguiente proporción :

$$Q_m = W_m C_{p_m} (t_R - t_a) \quad (9.19)$$

$$W_m = A_{c_{cilindro}} (\text{Peso cilindro}/ft^2) + A_{c_{cabeza}} (\text{Peso cabeza}/ft^2) \quad (9.20)$$

$$\text{Peso cilindro}/ft^2 = 5.21 \text{ lb.} \quad (\text{SS-316, } 1/8 \text{ Pulgada})$$

$$\text{Peso cabeza}/ft^2 = 6.98 \text{ lb.} \quad (\text{SS-316, } 3/16 \text{ Pulgada})$$

$$W_m = (3.14)(1.358)(1.23)(3.28)^2(5.21) + (6.28)(0.0916)(0.679)(3.28)^2(6.98)$$

$$W_m = 5.25 (3.28)^2(5.21) + 0.39(3.28)^2(6.98)$$

$$W_m = 246.8 + 28.2 = 275 \text{ Lb.}$$

Sustituyendo en 9.19 :

$$Q_m = 275 (0.12) (270 - 68) = 6600 \text{ BTU.}$$

$$C_{p_m} = \text{Calor específico del acero inoxidable SS-316} = 0.12$$

$$t_a = \text{Temperatura ambiente} = 20^\circ\text{C} = 68^\circ\text{F}$$

$$t_R = \text{Temperatura de reacción} = 132^\circ\text{C} = 270^\circ\text{F}$$

$$Q_m = 6600 \text{ BTU} = 1681000 \text{ cal.}$$

CALOR SENSIBLE SUMINISTRADO A LOS SOLVENTES : Q_s :

La mezcla de solventes de reacción, empezará a reflujar a 122°C , y para conseguir esa temperatura, nece-

staremos suministrar, mediante vapor, la siguiente cantidad de calor :

$$Q_s = W_s C_{p_s} (t_{RE} - t_a) \quad (9.21)$$

donde :

W_s = peso total de la mezcla de solventes = 594 Kg.

C_{p_s} = Calor especifico de la mezcla de solventes, a 71°C.

t_{RE} = Temperatura de reflujos = 122°C = 252°F

t_a = Temperatura ambiente = 20°C = 68°F

Para calcular el calor especifico de la mezcla de solventes, tendremos que :

$$C_{p_s} = \% H.A. (C_{p_{H.A.}}) + \% A.B. (C_{p_{A.B.}}) + \% A.C. (C_{p_{A.C.}})$$

En la ecuación anterior, (9.22), todo se calculará a 71°C.

$$C_p \text{ Alcohol Butílico) } 71^\circ\text{C} = 0.695 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb. } ^\circ\text{F}}$$

$$C_p \text{ Ectato Colosolvo) } 71^\circ\text{C} = 0.541 \quad "$$

El Cp de la mezcla de hidrocarburos Aromáticos, lo consideramos como el Cp de la mezcla de : Benceno, Tolueno y Xileno; los cuales tienen Cp de 0.457, 0.457, y 0.436 BTU/Lb.°F, respectivamente, a 71°C. Por lo tanto :

$$C_p \text{ Hidrocarburos Aromáticos) } 71^\circ\text{C} = 0.450 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb. } ^\circ\text{F}}$$

Sustituyendo en (9.22) :

$$C_{p_s} = (0.5)(0.450) + (0.25)(0.695) + (0.25)(0.541)$$

$$C_{p_s} = 0.225 + 0.174 + 0.135 = 0.534 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb. } ^\circ\text{F}}$$

Sustituyendo en (9.21) :

$$Q_s = 1306 \text{ Lb. } (0.534) (252 - 68) = 128100 \text{ BTU} = 30270000 \text{ cal.}$$

CALOR LATENTE SUMINISTRADO A LOS SOLVENTES : Q_l :

Se requiere de una determinada cantidad de vapor para poder vencer el calor latente de vaporización, de la mezcla de solventes, y poder reflujarlos. Se considera que en el tiempo de calentamiento de solventes, una unidad de masa de ellos, será evaporada. O sea que hay que evaporar 594 Kg. de la mezcla de solventes de reacción, en 1.5 horas, para lo cual se requerirá, una vez suministrado el calor sensible, de la siguiente cantidad de calor latente:

$$Q_l = W_s \times \lambda_s \quad (9.23)$$

Q_l = Calor Latente necesario para evaporar 396 Kg./hr. de la mezcla de solventes.

W_s = Cantidad de solvente a evaporar = 396 Kg./hr.

λ_s = Calor latente promedio, de la mezcla de solventes de reacción a la $t_{RE} = 122^\circ C = 252^\circ F$.

<u>SOLVENTE</u>		<u>Kg. EN REACCION</u>	<u>P.N.</u>
Hidrocarburos Aromáticos	(1)	297.0	92.00
Acetato de Celosolve	(2)	148.5	132.16
Alcohol Butílico	(3)	148.5	74.12
		<u>594.0</u>	
		<u>M O L E S</u>	<u>FRACC. MOL</u>
Hidrocarburos Aromáticos	(1)	3.23	0.508
Acetato de Celosolve	(2)	1.12	0.176
Alcohol Butílico	(3)	2.01	0.316
		<u>6.36</u>	<u>1.000</u>

P.N. de la mezcla de solventes = $594/6.36 = 93.4$ Kg/Kg mol

La mezcla de hidrocarburos aromáticos, tiene un

peso molecular promedio parecido al del tolueno; y el peso molecular promedio de la mezcla de solventes, se parece mucho al del Tolueno. En base al Peso Molecular promedio obtenido, así como a la similitud entre los solventes de la mezcla; se tomará al tolueno como compuesto base, y sus propiedades serán representativas de la mezcla de solventes.

$$\lambda_{\text{Tolueno a } 122^{\circ}\text{C}} = 150 \text{ BTU/Lb.}$$

Sustituyendo en (9.23) :

$$Q_1 = 396 (2.2)(150) = 130800 \text{ BTU/Hr.}$$

CALOR SUMINISTRADO POR EL AGITADOR : Q_a :

Para calcular este valor, el *Chemical Engineering* de Agosto de 1966 reporta el valor de 2545 BTU/H.P. (hr), para agitadores de tipo propala, en reactores de polimerización en solución.

$$Q_a = 2545 \frac{\text{BTU}}{\text{HP hr}} \times 2 \text{ H.P.} = 5090 \text{ BTU/hora.}$$

La chaqueta de vapor únicamente funcionará durante la primera hora y media, como medio de calentamiento del solvente de reacción; posteriormente al empezar a adicionar los monómeros al medio de reacción, éstos liberarán calor, el cual a su vez se elimina del medio de reacción, evaporando solvente, el cual se condensa y regresa al medio de reacción.

b.1) CANTIDAD TOTAL DE CALOR QUE DEBE SUMINISTRAR EL VAPOR:

Considerando 5 % de pérdidas de calor, por radiación, tendremos que :

$$Q_t = \frac{Q_m + Q_a + Q_1 + 0.05(Q_m + Q_a + Q_1)}{1.5 \text{ horas}} = Q_a \quad (9.24)$$

1.5 horas

$$Q_1 = \frac{6660 + 128100 + 130800 + 0.05(6660 + 128100 + 130800)}{1.5 \text{ horas}} - 5090$$

$$Q_1 = \frac{265560 + 13278}{1.5} - 5090 = 186090 - 5090 = 181000 \frac{\text{BTU}}{\text{hr.}}$$

b.2) TEMPERATURA DE ENTRADA DEL VAPOR :

El vapor usado entrará a la chaqueta por la parte superior, y saldrá de ésta aún como vapor, a la temperatura de saturación del vapor = 199°F - para México.

La temperatura de entrada del vapor, la podemos calcular utilizando la ecuación de Chilton, Drew and Jenson, descrita en el Process Heat Transfer de Kern, en la página 718:

$$\frac{h_i D_i}{k} = 0.36 (Re_j)^{2/3} \left(\frac{C_p \mu}{k}\right)^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{0.14} \quad (9.25)$$

donde :

$$Re_j = \text{Numero de Reynolds modificado.} = \frac{(La)^2 N \rho}{\mu} \quad (9.26)$$

La = Longitud total de giro del agitador = 92 cm. = 3.02 ft.

N = Velocidad del agitador en RPM = 6000

$$\frac{t_a + t_{RS}}{2} = 71^\circ\text{C}$$

ρ = Densidad promedio de la mezcla de solventes a 71°C.

$$\rho = [0.508(0.81) + 0.176(0.916) + 0.316(0.787)] 62.3$$

$$\rho = 0.821 \times 62.3 = 51.1 \text{ lb./ft}^3 \text{ (coincido con la del Tolueno.)}$$

μ = Viscosidad de la mezcla de solventes a 71°C :

$$\mu = 0.508(0.43) + 0.176(0.54) + 0.316(0.90) = 0.598 \text{ cp.}$$

$$\mu = 1.45 \text{ lb./ft. hr.}$$

h_i = Coeficiente de transmisión de calor por el lado del reactor = BTU/hr. ft² °F.

D_j = Diámetro interno del reactor = 1.358 m. = 4.45 ft.

k = Conductividad térmica del SS-316 a 71°C = 10.7 $\frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 \frac{^\circ\text{F}}{\text{ft}}}$

C_p = Calor específico de la mezcla a 71°C = 0.534 BTU/Lb.°F

$(\frac{\mu}{\mu_0})^{0.14} = 1.0$ para solventes orgánicos.

de (9.26) : $Re_j = \frac{(3.02)^2 (6000) (51.1)}{1.45} = 1.93 \times 10^6$

Sustituyendo en (9.25) :

$$h_i = \frac{0.36(10.7)}{4.45} (1.93 \times 10^6)^{2/3} \left(\frac{0.534 \times 1.45}{10.7} \right)^{1/3} (1.0)$$

$$h_i = 5320 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 (^\circ\text{F})}$$

Usando la superficie interior como referencia, tenemos que :

$$U_c = \frac{h_i h_{o1}}{h_i + h_{o1}} \quad (9.27)$$

donde :

U_c = Coeficiente total de transmisión de calor (limpio).

h_{o1} = Coeficiente de transmisión de calor del lado del vapor = 1500 BTU/hr. ft² °F.

Sustituyendo en (9.27) :

$$U_c = \frac{(5320)(1500)}{5320 + 1500} = 1170 \text{ BTU/hr. ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$$

Al utilizar vapor como medio de calentamiento, tendremos un factor de ensuciamiento de $0.003 = R_d$.

$$h_d = \frac{1}{R_d} = 1/0.003 = 333.3 \quad (9.28)$$

$$U_d = \frac{U_c h_d}{U_c + h_d} = \frac{(1170)(333.3)}{1170 + 333.3} = 259 \frac{\text{BTU}}{\text{hr. ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

$$A_c = 58.6 \text{ ft}^2 = \text{area de calentamiento.} \quad (9.29)$$

$$Q_t = U_d A_c (t_u - t_{RE}) \quad (9.31)$$

$$t_u - t_{RE} = t_u - 252^\circ\text{F} = \frac{Q_t}{U_d A_c} = \frac{181000}{(259)(58.6)} = 11.9^\circ\text{F}$$

$$t_u = 252 + 12 = 264^\circ\text{F} = \text{Temperatura de entrada del vapor.}$$

Necesitaremos, por lo tanto, vapor a una presión de 38 psia. = 2.67 Kg/cm^2 . absolutos.

CANTIDAD DE VAPOR NECESARIA : $\#v$:

$$\#v = \frac{Q_t}{\overline{Cp}_v (t_u - t_c)} \quad (9.30)$$

$\#v$ = cantidad de vapor suministrada a la chaqueta = Lb/hr.

Q_t = Calor total que debe suministrar el vapor = BTU/hr.

$$\overline{Cp}_v = \text{Calor específico del vapor a } \frac{264 + 198}{2} = 231^\circ\text{F}$$

$$= 0.46 \text{ BTU/Lb. } ^\circ\text{F}$$

t_u = temperatura de entrada del vapor = 264°F

t_c = temperatura de salida del vapor = 198°F

$$W_v = \frac{181000}{0.46 (264 - 198)} = 5950 \text{ lb/hr de vapor.}$$

Esta adición de vapor, solo se hace en el tiempo de calentamiento, y al empezar a añadir los monómeros se empieza a disminuir la alimentación de vapor, hasta anularla. Para controlar la disminución del flujo de vapor, se hace necesaria la instalación de un controlador-grabador de temperatura, CGT, conectado a la válvula de admisión, de vapor V-24, y ajustado para mantener la temperatura de reflujo; de acuerdo al siguiente diagrama :

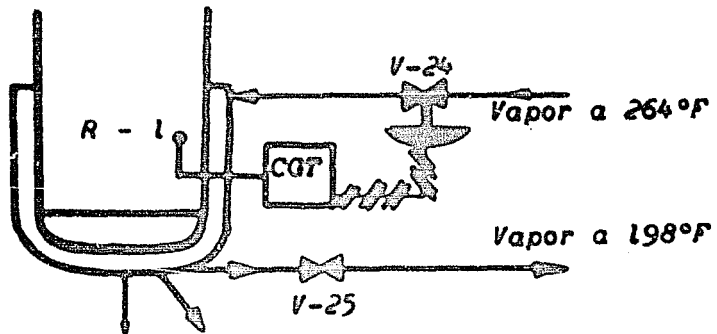


FIGURA 9.2

A-6 AISLAMIENTO DEL REACTOR

Como material de aislamiento, se utilizará asbesto en todo el reactor.

El espesor de aislamiento, es un factor de tipo económico, en el que se balancean las pérdidas de calor contra el costo de el material aislante, que nos permitiera minimizar dichas pérdidas. El espesor óptimo de aislamiento, es determinado mediante el nomograma de McMillan; figura 17; página 680 del Chemical Engineers Hand-

book de Perry; el cual está en función de las siguientes variables :

a) Horas de operación anual :

$$(6 \text{ hrs./ lote}) (261 \text{ lotes/año}) = 1568 \text{ horas}$$

Solo se consideran las horas en las que interviene el aislamiento como tal.

b) Valor del calor :

$$\text{Cantidad de vapor necesaria por lote} = 6000 \times 1.5 = 9000 \text{ lb.}$$

$$\text{Cantidad de vapor necesaria por mes} = 9000 \times 21 = 189000 \text{ lb.}$$

$$\text{Calor mensual necesitado} = 189000 \times 100 = 189 \times 10^6 \text{ BTU/mes.}$$

Costo aproximado de una caldera "Clayton", de alta rapidez, y capacidad de 6000 lb/hr de vapor. = \$ 120000.00

Amortización de la caldera a 10 años.

$$\text{Costo mensual de la caldera} = \frac{120000 (1 + 0.08)^{10}}{10 \times 12}$$

$$= \$ 2170 / \text{mes.}$$

Debido a que es un circuito cerrado, no se incluye el costo del agua. Se necesita de un calderero, unicamente para echar a andar y revisar la caldera; por lo cual esta operación puede estar a cargo del reactorista.

Eficiencia de caldera = 70 %

Combustible usado = Diesel (145000 BTU/Gal.)

$$\text{Cantidad necesaria de Diesel / mes} = \frac{189000000}{145000 \times 0.7}$$

$$= 1860 \text{ Gal. / mes.}$$

Costo mensual por concepto de Diesel = \$ 1800.00

Costo de mantenimiento de caldera / mes = 5 % del costo.

$$\text{Costo mensual del vapor} = \frac{2170 + 1800}{189000} + 0.05 \frac{3970}{189000}$$

$$= 0.022 \text{ \$ / 1000 lb. de vapor.}$$

Costo de 1000 lb. de vapor = \$ 22.00

Costo de 1000 000 de BTU = \$ 22.00 = 1.76 DILLS.

c) Diferencia de temperaturas, del recipiente al aire :

$$= 264 - 68 = 196^{\circ}\text{F}$$

d) Conductividad térmica del aislante :

$$= 1.26 \text{ BTU/hr. ft}^2 \text{ (}^{\circ}\text{F/in.) a } 160^{\circ}\text{F}$$

e) Descuento sobre precio Std. de lata : 0 %

f) Cargos anuales por amortización : 10 %

g) Se considera como plana la superficie de transmisión, por tener más de 2 ft. de diámetro.

Utilizando los parámetros obtenidos, en el nomograma de McMillan; encontramos que el espesor óptimo de aislante, con el cual debe cubrirse todo el reactor, es de 2 Pulgadas.

CARACTERISTICAS DE LA CHAQUETA :

Material : Acero inoxidable SS-304 de 1/8 de pulgada de Espesor.

Aislante : Fibra de asbesto con espesor de 2 pulgadas.

Grosor de la Chaqueta : 2 pulgadas.

Presión máxima de operación = 10 Kg/cm²

Altura de la chaqueta : 1.25 m.

Area de calentamiento : 58.6 ft².

Coefficiente de transmisión de calor : 259 BTU/hr. ft² °F.

Cantidad de vapor circulante : 6000 lb/hr.

Presión de vapor usado = 38 PSIA. = 26.7 PSIG = 1.88 Kg/cm²

Temperatura de entrada del vapor = 264 °F.

Temperatura de salida del vapor = 198 °F.

IX-B SISTEMA DE CONDENSACION Y REFLUJO DEL REACTOR : C-1 :

Este sistema, se establece con el fin de eliminar el calor producido por la reacción. En función de la magnitud del calor de reacción, se evaporará más o menos cantidad de solvente, y el diseño del condensador, se efectúa para el caso crítico, en el que la evolución de calor de la reacción, es máxima.

El diseño del condensador, se hará considerando la condensación de una mezcla de vapores, cuyo peso molecular promedio es de 93.4 (correspondiente al Tolueno) :

Tiempo total de reacción = 4.5 horas

$$\text{Calor de reacción} = \frac{499700}{4.5} = 111200 \text{ BTU/hr.} = Q_r$$

$$\text{Calor de agitación} = 5090 \text{ BTU / hr.} = Q_a$$

Considerando un 10% de la suma de $Q_r + Q_a$, como el calor necesario para mantener la temperatura de reacción en 130-132 °C, el otro 90 % de la misma suma, se eliminará vaporizando solvente, el cual se condensa y refluja al sistema de reacción.

$$\begin{aligned} \text{Cantidad de calor a eliminar} &= 111200 + 5090 = 0.1(116290) \\ &= 104670 \text{ BTU/hr.} \end{aligned}$$

$$\text{Calor latente de la mezcla de solventes} = 144 \text{ BTU/Lb. } 130^\circ\text{C}$$

$$W_s = \frac{104670}{144} = 726 \text{ lb/hr. de solvente a condensar.}$$

Calculando el condensador con un 25 % de exceso :

$$W_s = 726 \cdot 0.25 (726) = 726 \cdot 182 = 908 \text{ Lb/hr.}$$

B-1 DATOS DE DISEÑO DEL CONDENSADOR :

Se calcula el condensador, para 908 lb/hr. de la mezcla gaseosa. La mezcla entra al condensador a 122°C que es la temperatura de evaporación y condensación, y posteriormente es enfriada a 110°C, que es la temperatura a la cual regresa, como fluido, al reactor.

Se trabaja a presión atmosférica de 11.3 psia.

Se dispone de agua cuya temperatura de entrada al condensador sería de 20°C, y la de salida no debe exceder 27°C, para facilitar su posterior enfriamiento. El circuito de enfriamiento por agua, es cerrado.

Se utilizará un cambiador a contracorriente, en el cual, los vapores circularán por el exterior de los tubos y el agua por el interior de los mismos. El condensador será de tipo horizontal, cabezas fijas y de un paso en el envolvente y dos pasos en los tubos.

$$t_1 = \text{Temperatura de salida del agua} = 27^\circ\text{C} = 81^\circ\text{F}$$

$$t_2 = \text{Temperatura de entrada del agua} = 20^\circ\text{C} = 68^\circ\text{F.}$$

$$T_1 = \text{Temperatura de entrada de la mezcla de vapores a el condensador} = 122^\circ\text{C} = 252^\circ\text{F} = T_c \quad "3"$$

$$T_2 = \text{Temperatura de salida de la mezcla de vapores de el condensador} = 110^\circ\text{C} = 230^\circ\text{F.} \quad "1"$$

B-2 DISEÑO DEL CONDENSADOR

a) CALOR A ELIMINAR Q

$$Q = W_s \left[\lambda_B \right]_{T_1} \cdot W_s \left[c_{p1} \right]_{T_2}^{T_1} (T_1 - T_2) \quad (9.31)$$

$$\left[c_{p1} \right]_{T_2}^{T_1} = \left[c_{p1} \right]_{230^\circ\text{F}}^{252^\circ\text{F}} = \text{Calor específico de la mezcla líquida de solventes.}$$

$$\left[C_{p1} \right]_{T_1}^{T_2} = 0.502 \text{ BTU/Lb. } ^\circ\text{F}$$

$$\left[\lambda_s \right]_{122^\circ\text{C}} = 150 \text{ BTU/Lb.}$$

$$Q = 908 (150) + 908 (0.502) (252 - 230) = 136200 + 10030$$

$$Q = 146230 \text{ BTU/hr.}$$

b) Cantidad necesaria de agua - m_a -

$$m_a = \frac{Q}{\left[C_{p_a} \right]_{t_2}^{t_1} (t_1 - t_2)}$$

$$C_{p_a} \left. \begin{matrix} 81^\circ\text{F} \\ 68^\circ\text{F} \end{matrix} \right) = 1 \text{ BTU/lb. } ^\circ\text{F} \quad (9.32)$$

$$m_a = \frac{146230}{1 (81-68)} = 11250 \text{ lb/hr. de agua.}$$

c) TEMPERATURA MEDIA LOGARITMICA : LMTD :

$$\frac{Q_c}{m_a} = \text{Aumento en la temperatura del agua, debido a la condensación} = 136200 / 11250 = 12.1^\circ\text{F}$$

$$\frac{Q_s}{m_a} = \text{Aumento en la temperatura del agua, debido al subenfriamiento} = 10030 / 11250 = 0.9^\circ\text{F.}$$

$$\text{LMTD condensación} = (\Delta T)_c :$$

	<u>FLUIDO CALIENTE</u>	<u>FLUIDO FRIO</u>	<u>DIFERENCIA</u>
Temperatura alta	255 °F	81 °F	174 °F = $(\Delta T_1)_c$
Temperatura baja	252 °F	68.9 °F	183.1 °F = $(\Delta T_2)_c$

Se supone un rango de condensamiento de 255 a 252 °F.

$$LMTD = (\Delta T_c) = \frac{183.1 - 174}{\ln \frac{183.1}{174}} = \frac{9.1}{0.0483} = 189^\circ F$$

LMTD subenfriamiento = $(\Delta T)_s$:

	FLUIDO CALIENTE	FLUIDO FRIO	DIFERENCIA
Temperatura alta	252 °F	68.9 °F	183.1 °F
Temperatura baja	230 °F	68.0 °F	162.0 °F

$$LMTD = (\Delta T_s) = \frac{183.1 - 162}{\ln \frac{183.1}{162}} = \frac{21.1}{0.122} = 173^\circ F$$

$$\frac{Q_c}{(\Delta T_c)} = \frac{136200}{189} = 721 \frac{BTU}{hr.^\circ F}$$

$$\frac{Q_s}{(\Delta T_s)} = \frac{10030}{173} = 58 \frac{BTU}{hr.^\circ F}$$

$$\sum \frac{Q}{\Delta T} = 721 + 58 = 779 \frac{BTU}{hr.^\circ F}$$

$$T = \frac{Q}{\sum \frac{Q}{\Delta T}} = \frac{146230}{779} = 188^\circ F \quad (9.33)$$

d) COEFICIENTE TOTAL DE TRANSMISION DE CALOR : U :

Suponemos : $U = 120 \frac{BTU}{hr. ft^2^\circ F}$ para diseño

$$Q = U A (\Delta T) \quad (9.34)$$

$$A = \frac{Q}{U (\Delta T)} = \frac{146230}{120 \times 188} = 6.49 ft^2$$

$$A_t = N_t L S \quad (9.35)$$

donde :

A_t = Area de transmisión de calor ft^2

N_t = Número total de tubos.

L = Longitud de los tubos.

S = Superficie por ft. lineal de tubo. $ft^2/ft.$

Seleccionamos tubos de 1/2 pulgada de Diámetro externo, 16 BWG y en arreglo triangular, con un "pitch" de 1 pulgada.

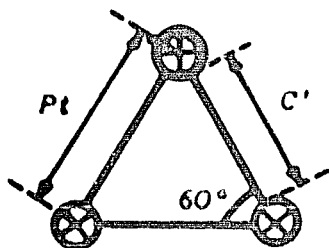
S tubos 1/2 pulgada, 16 BWG = $0.1309 \text{ ft}^2/ft.$ (Tabla 10 Kern.)

de (9.35) :
$$N_t = \frac{A_t}{L S} = \frac{6.49}{L(0.1309)} = \frac{49.6}{L}$$

dando valores, tendremos :

$A_t \text{ ft}^2$	N_t	$L \text{ ft.}$	$S \text{ ft}^2/ft.$
6.49	33	1.5	0.1309
6.49	25	2.0	0.1309
6.49	20	2.5	0.1309
6.49	17	3.0	0.1309

Seleccionamos un cambiador de 20 tubos y 2.5 ft de longitud.



$$P_t = 1 \text{ in.}$$

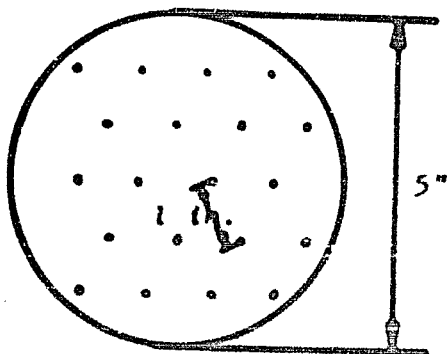
$$C' = P_t - OD \text{ tubo}$$

$$C' = 1 - 0.5 = 0.5 \text{ in.}$$

El cálculo del diámetro del envolvente, lo hacemos por el método gráfico, colocando 20 tubos en la mejor

posición posible y midiendo el diámetro del envoltente.

Colocamos 20 tubos en "pitch" triangular de 1 pulgada :



D_a = Diámetro interior del envoltente.

$$D_a = 5 \text{ in.} = 0.416 \text{ ft.}$$

Diseñamos para :

$$D_s = 6 \text{ in.} = 0.5 \text{ ft.}$$

El envoltente debe de estar inundado en un 30% de su diámetro = $0.3 D_s$.

Tenemos que para condensadores horizontales de arreglo triangular en los tubos, el area de flujo

de la sección transversal del envoltente, la cual se encuentra inundada = a'_s ; queda dada por la siguiente ecuación de diseño :

$$a'_s = 0.198 (D_s)^2 \quad (9.36)$$

sustituyendo : $a'_s = 0.198 (6)^2 = 7.12 \text{ in}^2$.

$$Nt_s = Nt \frac{a'_s}{a_s} = Nt \frac{7.12}{\frac{4}{\pi} (D_s)^2} \quad (9.37)$$

donde :

Nt_s = Número de tubos sumergidos.

Nt = Número total de tubos.

a_s = Area de la sección transversal, del envoltente.

$$Nt_s = 20 \frac{7.12}{0.785(36)} = 5 \text{ tubos}$$

Nt_c = Número de tubos para condensación = $Nt - Nt_s$

Por lo tanto : $Nt_c = 20 - 5 = 15$ tubos.

Superficie inundada = $(5/20) 100 = 25 \%$

CONDENSACION

FLUIDO FRIO - LADO DE LOS TUBOS - AGUA :

$$a_t = \frac{Nt \ a'_t}{\text{Número Pasos}} \quad (9.38)$$

donde :

a_t = Area de flujo de la sección transversal de todos los tubos.

a'_t = Area de flujo de la sección transversal, por tubo.

a'_t , para tubos de 1/2 pulgada, 16 BWG = 0.1076 in^2 .

Sustituyendo en (9.38) :

$$a_t = \frac{20 (0.1076)}{2} = 1.076 \text{ in}^2 = 0.00896 \text{ ft}^2.$$

$$Gt = \dot{m}a / a_t \quad (9.39)$$

Gt = Masa velocidad del agua por los tubos.

$$Gt = 11250 / 0.00896 = 1250700 \frac{\text{Lb}}{\text{hr. ft}^2}$$

$$\text{Velocidad del agua} = u = \frac{Gt}{3600 (\text{Densidad Agua})} \quad (9.40)$$

$$u = \frac{1250700}{3600 (62.3)} = 5.6 \text{ ft/seg.}$$

De la fig. 25 pag. 835 del Aern., obtenemos, en función de la velocidad del agua, el coeficiente de transmisión interno de los tubos, h_i a 80.1°F .

$$h_i = 1.04 \times 1210 = 1259 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

$$h_{i0} = h_i (ID/OD) \quad (9.41)$$

h_{i0} = Coeficiente de transmisión de calor por dentro de los tubos, referido al diámetro exterior.

ID tubo de 1/2 pulgada, 16 BWG = 0.370 in.

$$\text{de (9.41) : } h_{i0} = 1259 (0.370/0.500) = 932 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

FLUIDO CALIENTE - LADO DEL ENVOLVENTE - MEZCLA DE VAPORES :

G'' = Masa de condensado / ft. de tubo horizontal = Carga.

$$G'' = \frac{W_3}{L (Nt_c)^{2/3}} \quad (9.42)$$

$$G'' = \frac{908}{(2.5)(15)^{2/3}} = \frac{908}{15.23} = 59.6 \frac{\text{Lb}}{\text{hr. ft}}$$

Suponemos : $\bar{h} = h_o = 215 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}$ = Coeficiente de transmisión de calor, por el lado externo del tubo.

$$t_w = t_a + \frac{h_o}{h_{i0} + h_o} (T_c - t_a) \quad (5.31 \text{ Kern.}) \quad (9.43)$$

$$t_f = \frac{t_w + T_c}{2} \quad (9.44)$$

donde :

t_w = temperatura de la pared del tubo. $^\circ\text{F}$.

t_a = temperatura promedio del fluido frío = $\frac{81 + 68}{2} = 74.5^\circ\text{F}$

T_c = temperatura de condensación del vapor = $122^\circ\text{C} = 252^\circ\text{F}$

t_f = temperatura de la película de condensado.

$$\text{de (9.43)} : t_w = 74.5 + \frac{215}{932 + 215} (252 - 74.5)$$

$$= 74.5 + (0.1875)(177.5) = 108^\circ\text{F}$$

$$\text{de (9.44)} : t_f = \frac{252 + 108}{2} = 180^\circ\text{F}$$

$$h_o = f(k_f; S_f; G''; \mu'_f) \quad \text{Fig. 12.9 Kern} \\ \text{Página 267.}$$

k_f = Conductividad térmica de la película de condensado a $180^\circ\text{F} = 0.0838 \text{ BTU / hr. ft}^2. (\text{°F/ft})$.

S_f = Gravedad específica de la película de condensado a $180^\circ\text{F} = 0.78$

μ'_f = Viscosidad de la película de condensado a $180^\circ\text{F} = 0.31 \text{ centipoises}$

De la figura 12.9 del Kern :

$$\bar{h} = h_o = 225 \quad \text{-checa-}$$

$$h_o = \bar{h} = 220 \frac{\text{BTU}}{\text{hr. ft}^2 \text{ °F}}$$

COEFICIENTE TOTAL PARA TRANSMISION DE CALOR - LIMPIO - PARA CONDENSACION - U_c .

$$U_c = \frac{h_{i0} h_o}{h_{i0} + h_o} \quad (9.45)$$

$$U_c = \frac{932 \times 220}{932 + 220} = 178 \frac{\text{BTU}}{\text{hr. ft}^2 \text{ °F}}$$

SUPERFICIE LIMPIA REQUERIDA PARA CONDENSAR : A_c :

$$A_c = \frac{Q_c}{U_c (\Delta T_c)} = \frac{136200}{(178)(169)} = 4.04 \text{ ft}^2$$

SUBENFRIAMIENTO

FLUIDO FRIO - LADO DE LOS TUBOS - AGUA :

$$h_{10} = 932 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

FLUIDO CALIENTE - LADO DEL ENVOLVENTE - CONDENSADO DE VAPOR:

Para 2.5 ft. de longitud, disponemos de 4 baffles y 5 espacios, segmentados al 25 %.

$$a_g = \frac{D_g C' B}{Pt (144)} \quad (9.46)$$

donde :

a_g = Area de la sección transversal del envoltente. ft^2 .

D_g = Diámetro interior del envoltente. = 6 in.

C' = Claro del "pitch" triangular = 0.5 in.

B = Distancia entre baffles = $2.5/5 = 0.5 \text{ ft} = 6 \text{ in.}$

Se recomienda que $B = D_g$.

Pt = "pitch" triangular = 1.0 in.

de (9.46) :
$$a_g = \frac{6 \times 0.5 \times 6}{1 \times 144} = 0.125 \text{ ft}^2.$$

$G_s = W_s / a_g$ = Masa velocidad por el envoltente. (9.47)

$G_s = 908 / 0.125 = 7260 \text{ lb/hr. ft}^2$

$$Re_g = \frac{G_s D_g}{\mu} \quad (9.48)$$

Re_g = Número de Reynolds, en el envoltente.

T_a = Temperatura promedio en el envoltorio = $\frac{252 + 230}{2}$
 = 241 °F

μ condensado a 241 °F = 0.23 centipoise = 0.557 lb/hr. ft

D_e = Diámetro equivalente de los tubos (1/2" ; Pl=1") = ft

$$D_e = \frac{0.43 Pl^2 - 1/8 (3.14)(OD)}{1.5 (3.14)(OD)} \quad (9.49)$$

$$D_e = \frac{0.43 (1)^2 - 1/8 (3.14) (0.5)}{1.5 (3.14) (0.5)} = 0.0992 \text{ ft.}$$

de (9.49) : $Re_g = \frac{7260 (0.0992)}{0.557} = 1295$

$J_H = f (Re_g)$ Figura 28, página 838 Kern.

$J_H = 18.6$

$$J_H = \frac{h_o D_e}{k} \left(\frac{C_p \mu}{k} \right)^{-1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{-0.14} \quad (9.50)$$

$\left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{-0.14} = 1.0$ para solventes orgánicos

$$h_o = J_H \frac{k}{D_e} \left(\frac{C_p \mu}{k} \right)^{1/3} \quad (9.51)$$

k = conductividad térmica del condensado a 241 °F
 = 0.082 BTU/ hr. ft² (°F/ft)

μ_w = viscosidad del condensado a 241 °F = 0.0557 lb/hr ft.

C_p = Calor específico del condensado a 241 °F = 0.502 $\frac{BTU}{lb. °F}$

$$\left(\frac{C_p \mu}{k} \right)^{1/3} = \left(\frac{0.502 \times 0.557}{0.082} \right)^{1/3} = 1.51$$

de (9.51) : $h_o = 18.6 \frac{0.082}{0.0992} (1.51) = 23.2 \frac{BTU}{hr \text{ ft}^2 \text{ } ^\circ F$

COEFICIENTE TOTAL DE TRANSMISION DE CALOR PARA SUBENFRIAMIENTO : U_s :

$$U_s = \frac{h_{i0} h_o}{h_{i0} + h_o} \quad (9.45)$$

de (9.45) : $U_s = \frac{(932)(23.2)}{932 + 23.2} = 22.6 \frac{BTU}{hr. \text{ ft}^2 \text{ } ^\circ F$

SUPERFICIE LIMPIA REQUERIDA PARA SUBENFRIAR : A_s :

$$A_s = \frac{Q_s}{U_s (\Delta T_s)}$$

$$A_s = \frac{10030}{22.6 (173)} = 2.56 \text{ ft}^2$$

Total de superficie limpia requerida = A

$$A = A_c + A_s = 4.04 + 2.56 = 6.6 \text{ ft}^2$$

Coefficiente promedio, total, de transmisión de calor, limpio $U'c$:

$$U'c = \frac{U_c A_c + U_s A_s}{A} \quad (9.52)$$

$$U'c = \frac{178 (4.04) + 22.6 (2.56)}{6.6} = \frac{776.8}{6.6} = 117.8 \frac{BTU}{hr \text{ ft}^2 \text{ } ^\circ F$$

Coefficiente total de transmisión de calor, sucio, $U'd$:

$$U'd = \frac{U'c h_d}{U'c + h_d} \quad (9.53)$$

$h_d = 1/R_d =$ inversa del factor de ensuciamiento. (9.54)

Ad para agua como medio de enfriamiento a 5.6 ft/seg = 0.001

$$U'd = \frac{U'c \cdot h_d}{U'c + h_d} = \frac{117.8 (1000)}{1000 + 117.8} = 105.2 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

Este valor, más o menos checa con el supuesto de 120, por lo tanto, para acercarnos aún más, los valores sucesivos de U, para diseño, se tomarán como 105 BTU/hr ft² °F.

$$U \text{ diseño} = 105 \text{ BTU/hr. ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$A_{\text{diseño}} = 6.49 (120/105) = 7.41 \text{ ft}^2.$$

$$N \text{ tubos} = N_t = 7.41 / (2.5)(\pi \cdot 1309) = 23 \text{ tubos.}$$

$$L \text{ tubos} = 2.5 \text{ ft.} = 30 \text{ in.}$$

$$D \text{ envuelto} = D_s = 6 \text{ in.}$$

Tubos de 1/2 pulgada, 16 B&G, arreglo triangular de 1 pulgada.

Según estos valores, se construirá el cambiador.

e) CAIDA DE PRESION EN EL CONDENSADOR

CAIDA DE PRESION EN LOS TUBOS :

$$Re_t = \frac{D G_t}{\mu} = \text{Número de Reynolds en los tubos.} \quad (9.55)$$

$$G_t = 1250700 \text{ lb/hr ft}^2$$

$$D = \text{Diámetro interior de los tubos} = 0.370 \text{ pulgadas} = 0.0308 \text{ ft.}$$

$$\mu_{\text{agua, a } 74.5 \text{ } ^\circ\text{F}} = 0.95 \text{ centipoise} = 2.3 \text{ lb/hr ft.}$$

$$\text{de (9.55): } Re_t = \frac{0.0308 (1250700)}{2.3} = 16780$$

$$f = \text{factor de fricción} = \text{función} (Re_t) \quad (9.56) \quad (\text{Fig. 26 pag 836 Kern.})$$

$$f = 0.000435 \text{ ft}^2 / \text{in}^2.$$

$$\Delta P_T = \Delta P_i + \Delta P_r \quad (9.57)$$

ΔP_T = Caída total de presión en los tubos

ΔP_i = Caída de presión en los tubos.

ΔP_r = Caída de presión en los retornos.

$$\Delta P_i = \frac{f G t^2 L n}{5.22 \times 10^{10} D S \theta_i} \quad (9.58) \quad (7.45 \text{ Kern})$$

n = número de pasos = 2

S = Gravedad específica del agua, en los tubos = 1.0

$\theta_i = \left(\frac{\mu}{\mu_o} \right)^{0.16}$ en los tubos = 1.0

$$\Delta P_i = \frac{0.000435 (1250700)^2 (2.5) 2}{5.22 \times 10^{10} (0.0308) (1.0)(1.0)} = 2.11 \text{ psi.}$$

$$\Delta P_r = \frac{4n}{S} \frac{u^2}{2g'} \frac{62.5}{144} \quad (9.59)$$

g' = aceleración de la gravedad en $\text{ft}/\text{seg.}^2$.

$$\frac{62.5}{144} \frac{u^2}{2g'} = f (Gt ; S) \quad (\text{Fig. 27 pag. 837 Kern.})$$

$$\frac{62.5}{144} \frac{u^2}{2g'} = 0.21 \text{ lb}/\text{in}^2$$

$$\Delta P_r = \frac{4 \times 2}{1} 0.21 = 1.68 \text{ Psi.}$$

$$\Delta P_T = \Delta P_i + \Delta P_r = 2.11 + 1.68 = 3.79 \text{ Psi.}$$

$$\Delta P_g = 3.79 \text{ psi.}$$

CAIDA DE PRESION EN EL ENVOLVENTE : ΔP_s :

CONDENSACION :

$$(9.60) \quad \Delta P_s = \frac{f G_s^2 D_s (N+1) (0.5)}{5.22 \times 10^{10} D_s S}$$

f = factor de fricción en el envoltante = $\theta (Re_s)$

Figura 29 Kern.

$$Re_s = \frac{D_s G_s}{\mu} \quad \text{Para caída de presión.}$$

D_s = Diámetro equivalente (9.49) = 0.0992 ft.

G_s = W_s / a_s Para caída de presión

$$a_s \text{ para caída de presión} = 0.7 D_s C' \frac{B}{144 Pt} \quad (9.62)$$

Se considera 0.7 D_s , debido a que el otro 30% se encuentra inundado.

$$\text{de (9.62)} : a_s = 0.7 \times 6 \times 0.5 \frac{6}{1 \times 144} = 0.0875 \text{ ft}^2$$

$$G_s = \frac{9000}{0.0875} = 10380 \text{ lb/hr. ft}^2$$

μ del vapor a 252°F = 0.0092 centipoise = 0.0222 lb/ft. hr

$$Re_s = \frac{0.0992 (10380)}{0.0222} = 46400$$

$$f = 0.00156 \text{ ft}^2 / \text{in}^2$$

D_s = Diámetro del envoltante = 6 in. = 0.5 ft.

$$C_{\text{vapor}} = \frac{93.6}{359} \frac{460 + 32}{460 + 252} \frac{11.3}{16.7} = 0.26 (0.691)(0.769)$$

$$= 0.133 \text{ lb/ft}^3 = C_s$$

$$S = \text{Gravedad específica del vapor} = \frac{\text{Densidad Vapor}}{62.3}$$
$$= 0.133/62.3 = 0.00213$$

$N \cdot l =$ número de mamparas $\cdot l =$ número de cruzamientos.

$$N \cdot l = 12 (L / B) \quad (9.63)$$

de 9.63 : $N \cdot l = 12 (2.5/6) = 5$ cruzamientos.

$$N = \text{Número de mamparas} = 4$$

Sustituyendo en (9.60) :

$$\Delta P_s = 0.5 \frac{0.00156 (10380)^2 (0.5) (5)}{5.22 \times 10^{10} (0.0992) (0.00213)} = 0.019 \text{ Psi.}$$

SUBENFRIAMIENTO :

La caída de presión, es despreciable.

Caída total de presión en el envoltorio = 0.02 psi.

B-3 CALCULO DEL DUCTO DEL REACTOR AL CONDENSADOR :--

El diámetro de éste ducto, se calcula en función del gasto de vapor, que por él circula.

$$\frac{W_s}{\rho_s} = \text{Gasto volumétrico} = \frac{909}{0.133} = 6830 \text{ CFH} = 1.9 \text{ CFS.}$$

Para una velocidad de diseño en el vapor de 15 ft/seg., tendremos :

$$\text{Area del ducto} = A_d = 1.9 / 15 = 0.1266 \text{ ft}^2$$

$$A_d = 3.14 (r_d)^2 = 0.785 (D_d)^2$$

$$D_d = (0.1266 / 0.785)^{1/2} = 0.4 \text{ ft} = 4.8 \text{ in.}$$

$D_d = 4.8 \text{ in.} =$ Diámetro interno del ducto del reactor al condensador, de acero inoxidable, cédula 40 S.

CARACTERISTICAS DEL SISTEMA DE CONDENSACION :

Presión de operación = 11.3 psia.

Temperatura de entrada del agua = 20°C = 68°F.

Temperatura de salida del agua = 27 °C = 81°F.

Temperatura de entrada de los vapores = 122°C = 252°F.

Temperatura de salida del condensado = 110°C = 230°F.

Condensador a contracorriente, tipo horizontal, cabezas fijas, un paso en el envuelto y dos pasos en los tubos. El fluido caliente circula por el envuelto, y el agua por los tubos.

Tubos de 1/2 in., 16 ~~EN~~0, en arreglo triangular de 1 in., claro de 1/2 pulgada.

Diámetro del envuelto = 6 in. de diámetro interno nominal.

Espesor del envuelto = 0.280 in.

El envuelto tiene un diámetro exterior de 6.625 pulgadas, un diámetro interior de 6.065 pulgadas, para tubo de acero inoxidable cédula 40 S. (ASA B36.19-1957).

Se dispone de 4 ~~comparas~~ mamparas, segmentadas al 25 %, y 5 cruzamientos.

Espacio entre mamparas = 6 pulgadas.

Número de tubos = 23.

Longitud de los tubos = 2.5 ft.

Cantidad de agua para enfriar = 11250 lb/hr.

Cantidad de vapor a condensar = 908 lb/hr.

Superficie inundada = 25 %.

Velocidad del agua por los tubos = 5.6 ft/seg.

Caída de presión en los tubos = 3.79 psi.

Caída de presión en el envuelto = 0.019 psi.

Diámetro del ducto del reactor al condensador = 4.8 in. ID.

El condensador estará equipado con un sello de tipo de horquilla o mampara de cierre de dos pulgadas de altura.

ADITAMENTOS DEL REACTOR Y DEL CONDENSADOR :

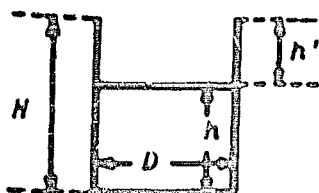
- a) Registro hombre de 60 x 45 cm. con mirilla de vidrio refractario.
- b) Sello mecánico en el agitador, con aditamento para el reductor del motor de la flecha y agitador.
- c) Manómetro graduado de 0 a 5 Kg/cm².
- d) Registro de temperatura de 0 a 200°C.
- e) Válvula de seguridad de 2 Kg/cm².
- f) Control automático de temperatura y flujo de vapor.
- g) Termómetros a la salida y entrada del agua al condensador.
- h) Válvula de muestreo V-12.
- i) Válvula de descarga V-11.
- j) Entradas para alimentación y reflujó al reactor.

IX - C SISTEMA DE ALIMENTACION AL REACTOR

Este sistema está constituido por un tanque de alimentación, construido de Acero Inoxidable de 1/8 de pulgada de espesor, SS-304; con agitación, para homogeneizar la alimentación al reactor.

En este tanque se almacenan los 979 l. de monómeros y catalizador, los cuales una vez mezclados, y cuando el solvente en el reactor ya esté reflujando, se alimentan en un tiempo de 2.5 horas. La capacidad del tanque de alimentación, será de un 30% más del volumen por alimentar.

Capacidad del tanque elevado $T - 5 = 1300$ litros.

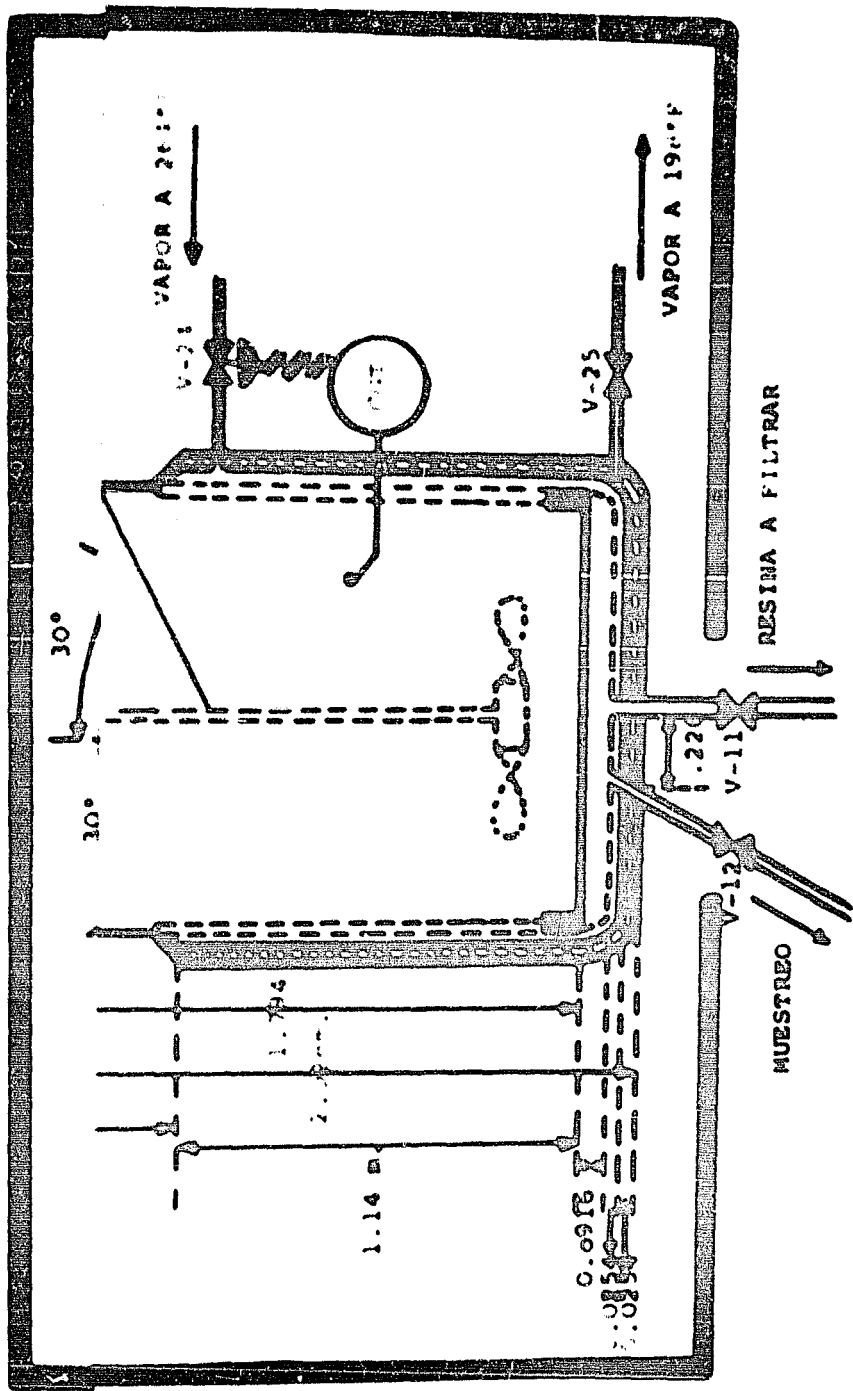


$$0.785 D^2 h = 937000 \text{ cm}^3$$

$$D = h$$

$$D = (937000/0.785)^{1/3} = 1.06 \text{ m.}$$

$$0.785 D^2 H = 1300000 \text{ cm}^3$$



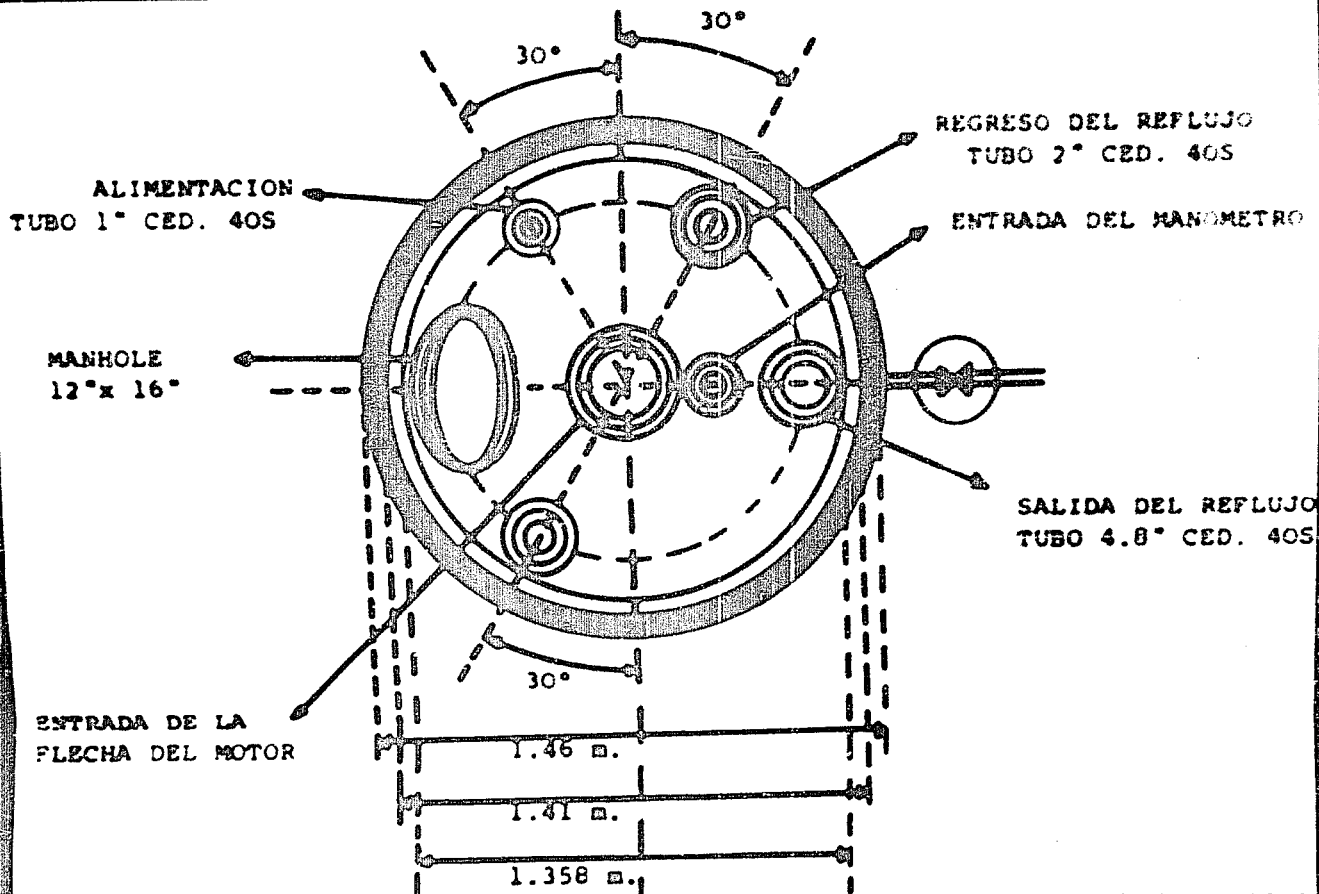
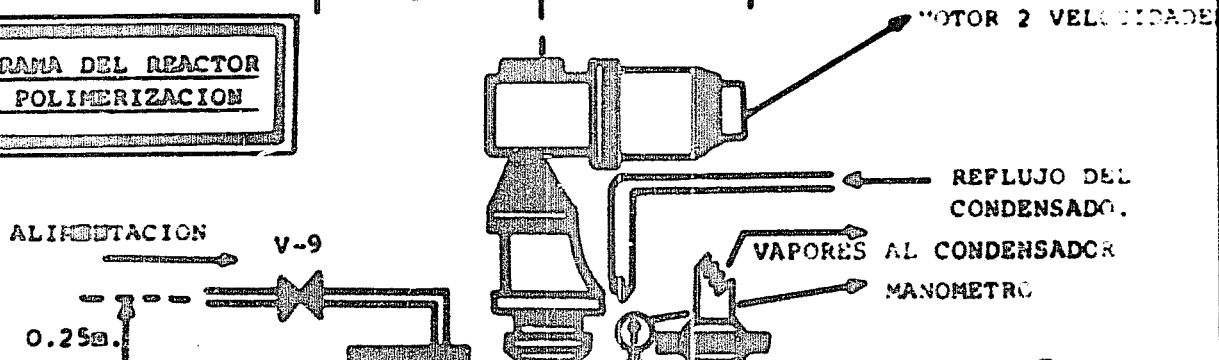
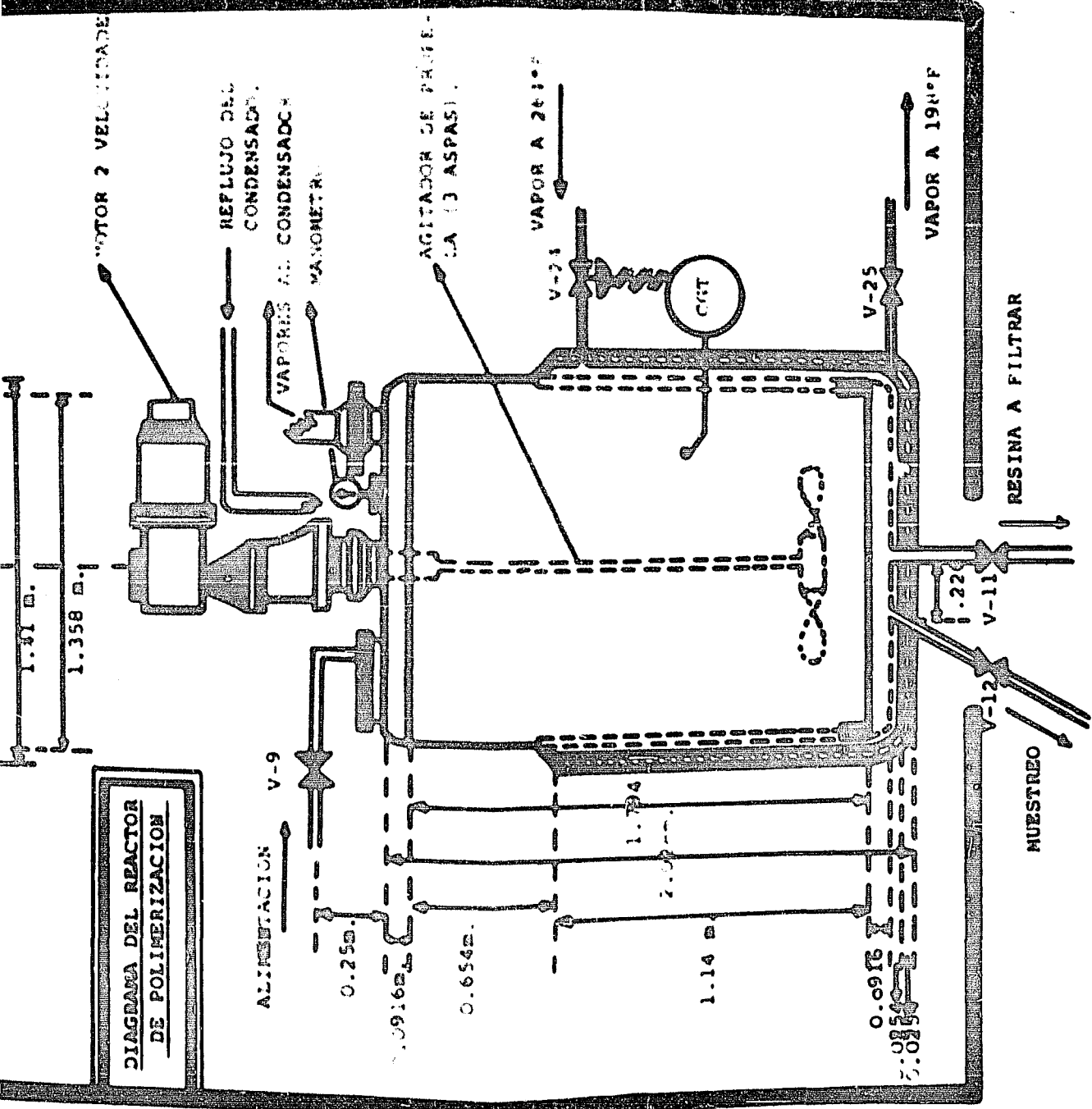


DIAGRAMA DEL REACTOR DE POLIMERIZACION



**DIAGRAMA DEL REACTOR
DE POLIMERIZACION**



$$H = \frac{1.300000}{0.785 D^2} = \frac{1.300000}{0.785 (106)^2} = 1.48 \text{ m.} = 148 \text{ cm.}$$

CARACTERISTICAS DEL TANQUE ELEVADO DE ALIMENTACION T - 5 :

Tanque cilíndrico de acero inoxidable SS-304 de 1/8 de pulgada de espesor.

Capacidad total = 1300 litros.

Máxima capacidad de mezcla = 1000 litros.

Diámetro del tanque = 1.06 m.

Altura total del tanque = 1.48 m.

Aditamentos.- Agitador de propela

Medidor de nivel

Cubierto con dos tapas, en forma de semicircunferencia.

IX - D. SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE LOS SOLVENTES

Los monómeros de Metil Metacrilato, Butil Acrilato, y Estireno; se mantendrán almacenados en tambores, bajo las condiciones especificadas en el Capítulo V.

Los tanques de almacenamiento de solvente deberán tener capacidad para almacenar el suficiente solvente, como para fabricar 10 lotes de resina. Estos tanques serán cilíndricos, horizontales, con cabezas planas soldadas al cuerpo del cilindro a ambos extremos, debe quedar anclado sobre dos bases de concreto armado. Deben estar provistos de una válvula de venteo y de un medidor de nivel. Se construirán de Acero, con un contenido medio de carbon. Se considera un 20 % por cámara de aire.

D-1 CAPACIDAD, DIMENSIONES Y ESPESOR DE :

a) TANQUE DE HIDROCARBUROS AROMATICOS - SOLVESCO - T-2

Hidrocarburos aromáticos/lote = 445 Kg. = 516 l.

$$\text{Capacidad} = 10 (516) + 0.2 (10) (516) = 6200 \text{ l.}$$

$$L = 1.66 D \quad (9.64)$$

$$0.785 D^2 L = 6200000 \text{ cm}^3 = 1.303 D^3$$

$$D = 168 \text{ cm} = 1.68 \text{ m.} = \text{Diámetro}$$

$$L = 1.66 \times 1.68 = 2.79 \text{ m.} = \text{Longitud}$$

$$t = \text{Espesor} = \frac{P R}{S E - 0.6P} + C \quad (9.65)$$

$$P = \text{Presión de operación} = 11.3 \text{ psia} = 0.76 \text{ Kg/cm}^2$$

$$R = \text{Radio del cilindro} = 0.84 \text{ m} = 84 \text{ cm.}$$

$$S = \text{Esfuerzo Permisible del acero} = 20000 \text{ psi.} = 1408 \text{ Kg/cm}^2$$

$$E = \text{Eficiencia de Soldadura} = 0.9 = 90\% \text{ acero al carbón.}$$

$$C = \text{factor de corrosión} = 0.1 \text{ para solventes orgánicos.}$$

Sustituyendo en (9.65) :

$$t = \frac{0.76 (84)}{1408(0.9) - 0.6(76)} + 0.1 = 0.15 \text{ cm.}$$

Mínimo espesor disponible = 3/16 pulgada.

Este mismo espesor, se utilizará en los demás tanques de almacenamiento.

b) TANQUE DE ALCOHOL BUTILICO : T - 3 :

$$\text{Alcohol Butílico por lote} = 222.5 \text{ Kg.} = 262 \text{ l.}$$

$$\text{Capacidad} = 10 (262) + 0.20 (10) (262) = 3150 \text{ l.}$$

$$L = 1.66 D \quad 0.785 D^2 L = 3150000 \text{ cm}^3 = 1.303 D^3$$

$$\text{Diámetro} = D = 1.36 \text{ m.}$$

$$\text{Longitud} = L = 2.23 \text{ m.}$$

$$\text{Espesor} = 3/16 \text{ pulgada.}$$

Las dimensiones para el tanque de almacenamiento de Acetato de colosolve T-4, serán las mismas que las de T-3.

IX - E SELECCION DE EQUIPO SECUNDARIO :

E - 1 FILTRO : F-1 :

Generalmente, este tipo de resinas no requiere de un filtrado muy enérgico, pues los materiales utilizados son de gran pureza, y el equipo usado, es de fácil limpieza.

Para efectuar el proceso, se escoge un filtro "Sparkler" modelo 18-23 de la Sparkler Manufacturing Co., el cual tiene las siguientes características :

Capacidad : 1000 Galones/hora. (Base de un barniz de mediana viscosidad, a 82°F)

Area de filtrado = 35.4 ft².

Capacidad por plato = 2.3 ft³.

Número de platos = 23

Radio del filtro = 18 pulgadas.

Altura del filtro = 45 pulgadas.

Colocado sobre base metálica de 1 m. de longitud.

E - 2 TORRE DE ENFRIAMIENTO DE AGUA : E-1 :

Se utilizará para enfriar el agua, que viene del condensador, de 27 a 20°C. El circuito de agua de enfriamiento, es cerrado.

Por su economía, por la relativa poca cantidad de agua a enfriar, y por el rango tan pequeño de temperaturas, se escoge una torre de enfriamiento de tipo atmosférico, de tiro natural, con las siguientes características :

Capacidad = 12000 lb/hr de agua = 24 GPM.

Rango de enfriamiento = 27 - 20°C = 7°C = 12.6°F

Temperatura promedio de bulbo húmedo en México = 60°F

Rango de acercamiento = 68°F - 60°F = 8°F = 4.5°C

Material : Madera de ciprés.

$$\text{Longitud} = L = \frac{\text{GPM} \times W}{6C \times C_w \times C_h} = \text{ft.} \quad (9.66)$$

La ecuación (9.66) está dada para una torre de 6 ft. de ancho y 6 ft. de altura.

donde :

W = factor de corrección por viento, para velocidades de 4.5 mph. = 0.87. (Fig. 56 sección 12, Perry).

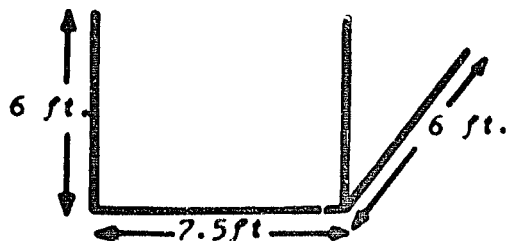
C = Concentración de agua/ ft² de torre de enfriamiento.
= 1.65 Gal./ft². (Fig. 58 sección 12, Perry).

C_w = Factor de corrección por temperatura de bulbo humedo.
= 0.7. (Fig. 54 sección 12, Perry).

C_h = Factor de corrección por altura de la torre.
= 0.4. (Fig. 53 sección 12, Perry).

$$\text{de (9.66)} : L = \frac{24 \times 87}{6(1.65)(0.7)(0.4)} = 7.5 \text{ ft} = 2.29 \text{ m.}$$

DIMENSIONES DE LA TORRE
DE ENFRIAMIENTO :



Distancia entre cubiertas de madera = 5 pulgadas.

$$\text{Num. Cubiertas} = \frac{6 \times 12}{5}$$

$$\text{Num. Cubiertas} = 15$$

Para distribuir el agua, se utilizará tubería perforada, distribuida en

todo el perímetro superior de la torre, y en la sección media superior de la misma.

E - 3 CALDERA DE VAPOR : D-1 :

Se selecciona una caldera tipo "Clayton", de alta rapidez, (15 minutos para tener el vapor en línea), con capacidad de producción de 6000 lb/hr de vapor a 38 Psia. y 264 °F a la entrada a la chaqueta del reactor.

E- 4 TUBERIA Y BOMBAS

a) DIMENSIONES DE TUBERIA :

Estas dimensiones, se muestran en el diagrama isométrico (Figura 9.8), al igual que la distribución final del equipo.

b) BOMBA DE CARGA DE SOLVENTES : B-2 :

La carga de solventes al reactor, se hace directamente o a través del tanque elevado T-5; pero en cualquiera de éstos casos, se necesitará la bomba, siendo la mayor cantidad a bombear, la de los hidrocarburos aromáticos que serán utilizados como solvente de reacción.

Se selecciona para éste servicio, una bomba centrífuga de acero común, con capacidad de bombeo de 25 Gal. por minuto. y para la cual se requiere un motor con la siguiente potencia :

Se diseña para el caso de alimentación directa a R-1, pues es el caso de mayor pérdida por fricción :

Dimensiones de tubería :

\emptyset = Diámetro nominal = 1", cédula 40, acero comercial.

ID = Diámetro interno = 1.094 in. = 0.0874 ft.

Af = Area de la sección de flujo = 0.864 in.² = 0.006 ft.²

Propiedades del solvente Bombeado :

ρ = Densidad del solvente a 25°C = 0.857(62.3) = 53.4 $\frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$

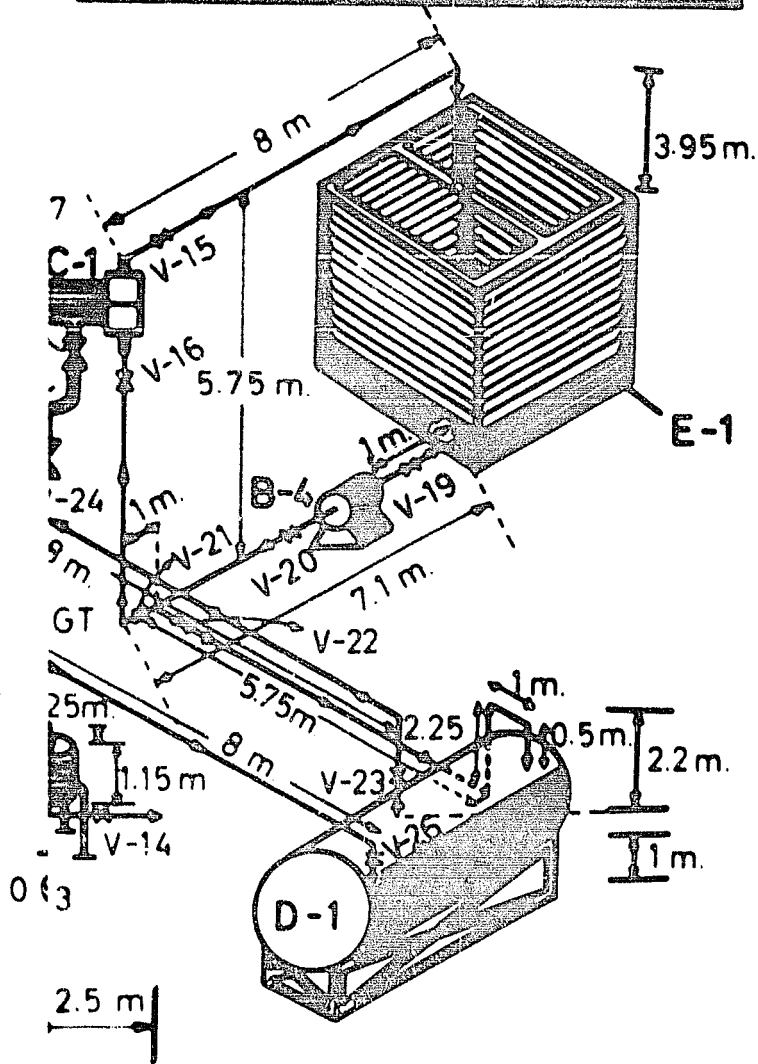
ISO

Ø DE TUBERIA Y VALVULAS

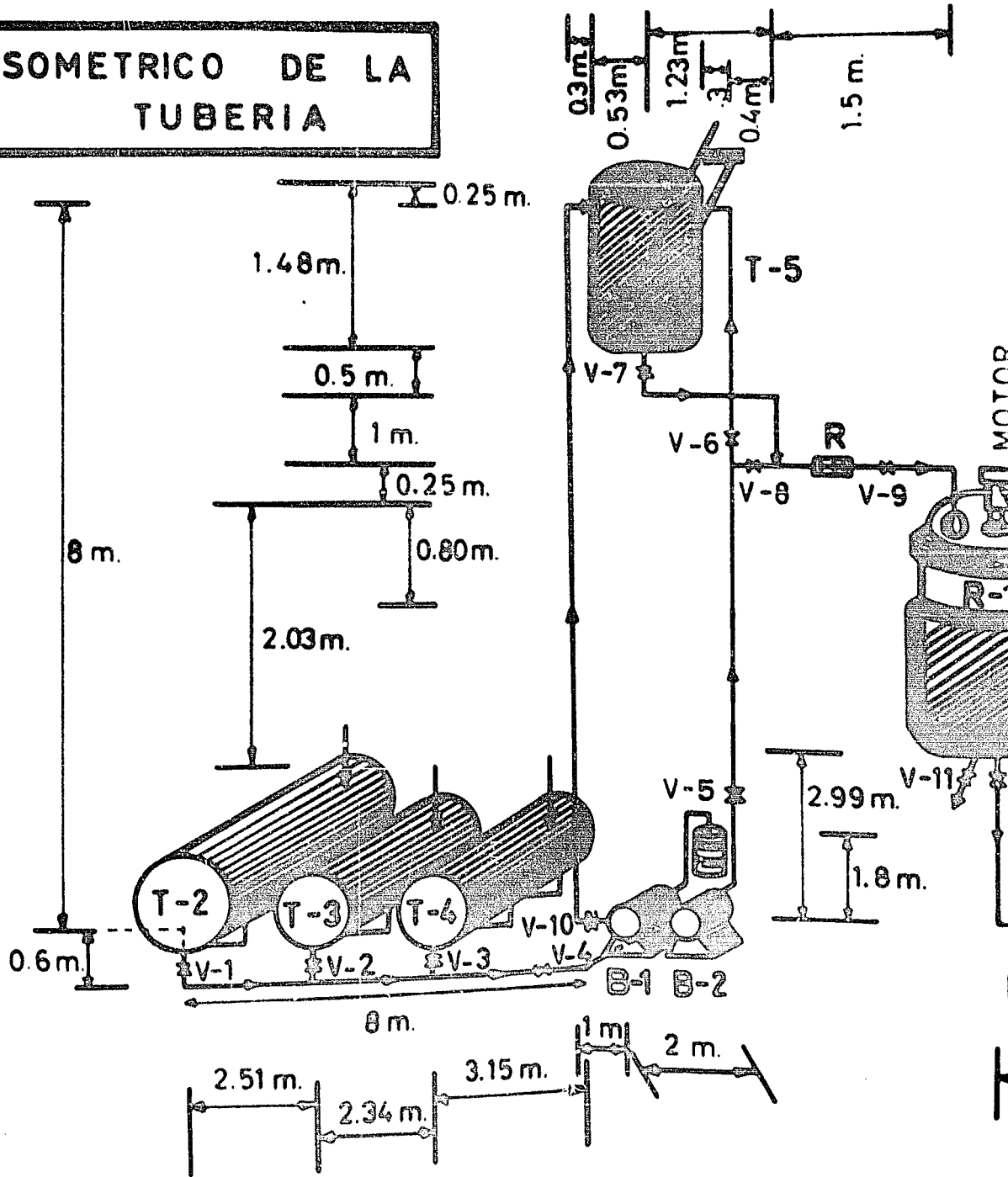
1" CED 40 Ø - V-1a6,10,15,16,19a22.

1" CED 40S - V-7a9 y V 23a 26.

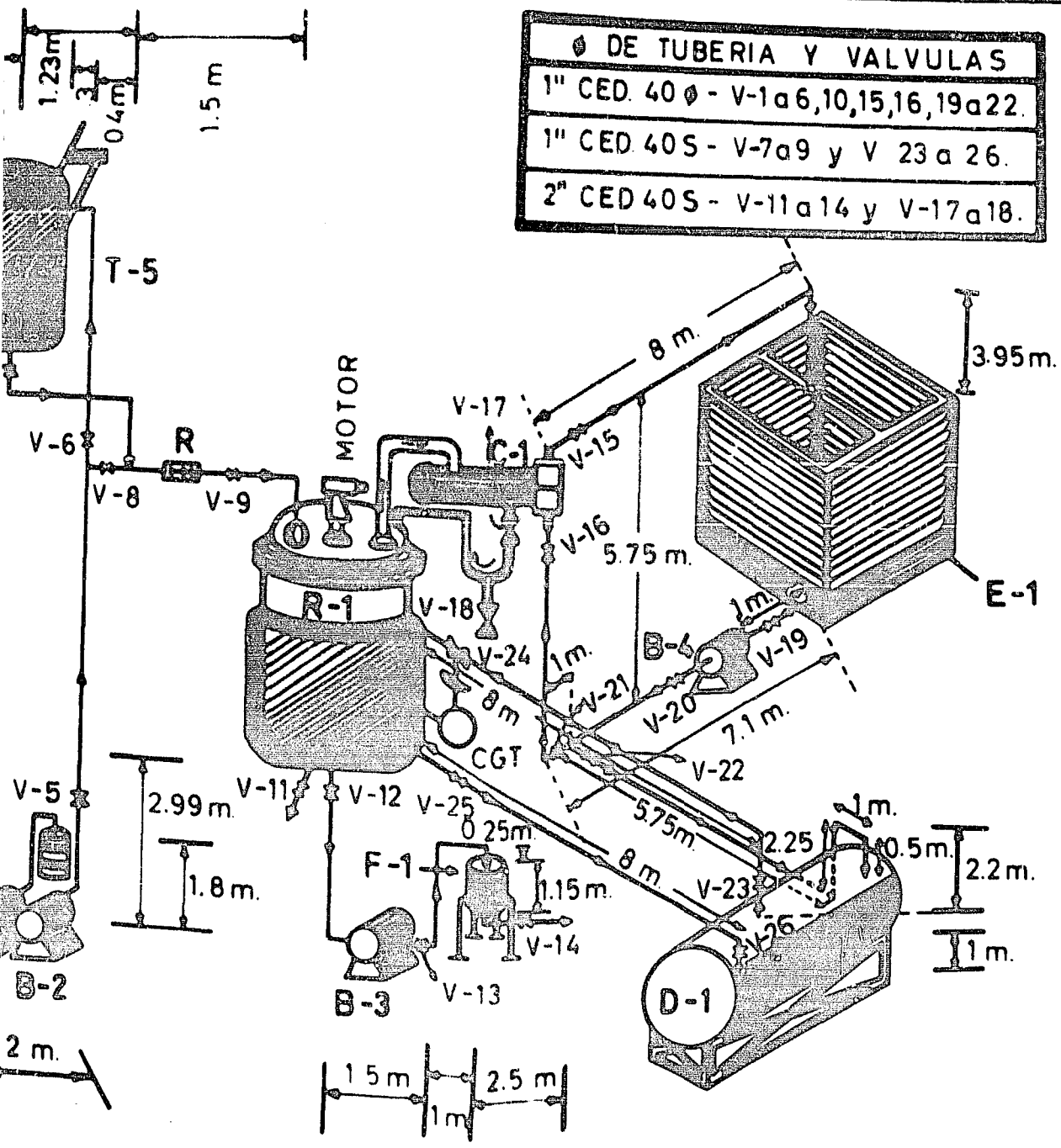
2" CED 40S - V-11a14 y V-17a18.



ISOMETRICO DE LA TUBERIA



<p>DE TUBERIA Y VALVULAS</p> <p>1" CED. 40 Ø - V-1 a 6, 10, 15, 16, 19 a 22.</p> <p>1" CED. 40 S - V-7 a 9 y V 23 a 26.</p> <p>2" CED. 40 S - V-11 a 14 y V-17 a 18.</p>
--



μ = Viscosidad del solvente a 25°C = 0.598 centipoise.
 = 4.02×10^{-4} lb/ft seg.

Flujo por la tubería = Q_v = Flujo volumétrico :

$Q_v = 25 \text{ GPM} = 1500 \text{ GPH} = 200 \text{ CFH} = 0.0555 \text{ CFS}$.

Teorema de Bernoulli para calcular el trabajo necesario de bombeo :

$$Z_1 \frac{g}{g_c} + \frac{u_1^2}{2g_c} + P_1 V_1 + Hf_s = Z_2 \frac{g}{g_c} + \frac{u_2^2}{2g_c} + P_2 V_2 + W_0 \quad (9.67)$$

donde :

Z_1 y Z_2 = Altura de la succión y de la descarga.

V_1 y V_2 = Volumen específico del líquido, en las condiciones de succión y descarga.

u_1 y u_2 = Velocidad del líquido en la succión y en la descarga.

g/g_c = Relación de aceleraciones de la gravedad = 1

Hf_s = Trabajo necesario para superar la fricción.

W_0 = Trabajo total realizado en el sistema.

P_1 y P_2 = Presiones en la tubería de succión y descarga.

Para éste caso :

$$V_1 = V_2 \quad ; \quad u_1 = u_2 \quad ; \quad P_1 = P_2$$

$$\text{Por lo tanto : } W_0 = Z_1 + Hf_s - Z_2 \quad (9.67')$$

Cálculo de la pérdida por fricción Hf_s :

$$Hf_s = \frac{f u^2 L}{2 g_c ID} \quad \text{Ecuación de Darcy (9.68)}$$

$$NRe = \frac{ID u \rho}{\mu} \quad \text{Número de Reynolds (9.69)}$$

donde :

$$u = \text{Velocidad del fluido por los tubos} = Q_v / A_f \quad (9.70)$$

$$u = 0.0555 / 0.006 = 9.25 \text{ ft / seg.}$$

$$\text{de (9.69) : } NRe = \frac{0.0874 (9.25)(53.4)}{4.02 \times 10^{-4}} = 107300$$

$$f = \text{Factor de Darcy} = f(NRe ; \text{ rugosidad relativa})$$

$$\text{rugosidad relativa } \epsilon / D (\text{ tubos } \emptyset = 1 \text{ in.}) = 0.0017$$

$$f = 0.024 \quad (\text{Tabla A} - 24 \text{ Crane})$$

L = Longitud de tubería

L = Longitud de tubo + Longitud equivalente de accesorios.

$$\begin{aligned} \text{Longitud equivalente de 6 codos } 90^\circ \text{ std. de } \emptyset = 1 \text{ in.} &= \\ &= 6 \times 2.6 = 15.6 \text{ ft.} \end{aligned}$$

$$\text{Longitud equivalente de 2 T de } 90^\circ = 2 \times 1.6 = 3.2 \text{ ft.}$$

$$\text{Longitud equivalente del rotámetro} = 14.5 \text{ ft.}$$

$$\begin{aligned} \text{Longitud equivalente de 5 válvulas Check convencionales} &= \\ &= 5 \times 11.5 = 57.5 \text{ ft.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Longitud de tubería} &= 0.6 + 8.0 + 2.0 + 0.25 + 0.25 + \\ &5.25 + 1.9 + 0.25 = 18.5 \text{ m} = 60.6 \text{ ft.} \end{aligned}$$

$$L = 60.6 + 15.6 + 3.2 + 14.5 + 57.5 = 151.4 \text{ ft.}$$

$$g_c = \text{Aceleración de la gravedad} = 32.174 \text{ ft/seg}^2.$$

$$\text{de (9.68) : } Hf_s = \frac{0.024 (9.25)^2 (151.4)}{2 (32.174) (0.0874)} = 54.9 \text{ ft.}$$

Suponemos el tanque T-2, a un nivel mínimo de 0.3 m.

$$Z_1 = 0.3 + 0.6 = 0.9 \text{ m.} = 2.95 \text{ ft.}$$

$$Z_2 = 5.02 \text{ m.} = 16.45 \text{ ft.}$$

de (9.67') : $W_0 = 16.45 + 54.90 - 2.95 = 68.40 \text{ ft.}$

$$W_0 = 68.4 (0.0555) (53.4) = 203.1 \frac{\text{lb} - \text{ft}}{\text{seg.}}$$

Suponiendo una eficiencia mecánica de 80 %, en el motor :

$$\text{Potencia del motor H.P.} = \frac{203.1}{550 \times 0.8} = 0.462 \text{ H.P.}$$

Requerimos de un motor de 1/2 H.P. y la bomba centrífuga trabajando a 110-220 volts y 1430-1750 RPM.

$$\text{Potencia consumida} = 0.5 \times 0.746 = 0.373 \text{ K.W.}$$

c) BOMBA DE DESCARGA DE MONOMEROS : B-1 :

La carga de monómeros, se hace de tambores al tanque elevado, por lo que el diseño de la bomba se hace para el caso crítico de bombeo, o sea del material más denso, que es el Metil Metacrilato.

Se selecciona una bomba centrífuga, de acero común, con capacidad de bombeo de 25 GPH., y una presión de descarga y potencia en el motor de :

Tubería de $\varnothing = 1 \text{ in.}$, cédula 40, acero comercial std.

Propiedades del Metil Metacrilato bombeado :

$$\rho_a \text{ a } 25^\circ\text{C} = 0.94 \times 62.3 = 58.6 \text{ lb/ft}^3$$

$$\mu = 0.56 \text{ centistokes (0.94)} = 0.526 \text{ centipoise} = 3.54 \times 10^{-4} \text{ lb / ft seg}$$

$$Q_v = 1500 \text{ GPH} = 0.0555 \text{ ft}^3 / \text{seg.}$$

$$u = 9.25 \text{ ft/seg.}$$

$$NRe = \frac{(0.0874)(9.25)(58.6)}{3.54 \times 10^{-4}} = 134000$$

$$E/D = 0.0017$$

$$f = 0.0234$$

$$\text{Longitud de tubo} = 8.0 + 1.0 + 0.3 = 9.3 \text{ m.} = 30.5 \text{ ft.}$$

$$\text{Longitud equivalente válvula Check de } \varnothing = 1 \text{ in.} = 11.5 \text{ ft.}$$

$$\text{Longitud equivalente 2 codos } 90^\circ \text{ std.} = 2 \times 2.6 = 5.2 \text{ ft.}$$

$$L = 30.5 + 11.5 + 5.2 = 47.2 \text{ ft.}$$

$$\text{de 9.68 : } Hf_s = \frac{0.0234 (9.25)^2 (47.2)}{2 (32.174) (0.0874)} = 16.6 \text{ ft.}$$

Se considera que se va a bombear hasta acabar el tambor,
por lo tanto : $Z_1 = 0.$

$$Z_2 = 8 \text{ m.} = 26.21 \text{ ft.}$$

$$\text{de (9.67')} : W_0 = 26.21 + 16.6 - 0.0 = 42.81 \text{ ft}$$

= Cabeza de la bomba.

$$W_0 = 42.81 (0.0555) (58.6) = 139.1 \text{ ft-lb./seg.}$$

Suponiendo una eficiencia mecánica en el motor de 70% :

$$\text{Potencia del motor H.P.} = \frac{139.1}{550 \times 0.7} = 0.362 \text{ H.P.}$$

Requerimos de un motor de 1/2 H.P., que nos da
42.81 ft. en la descarga, trabajando a 110-220 volts y
1430 - 1750 RPM.

$$\text{Potencia consumida} = 0.373 \text{ K.W.}$$

d) BOMBA DE DESCARGA DEL REACTOR : B-3 :

Para descargar el polímero formado en el reactor se requiere de una bomba de engranes, debido a la viscosidad del polímero formado, de acero, con empaques de teflón, y comunicada con el fondo del reactor, por tubería de acero inoxidable de 2 pulgadas de diámetro nominal y 16 B7G.

Se selecciona para éste servicio, una bomba con capacidad de 1000 Gal./hora.

Dimensiones de Tubería :

ϕ = 2 pulgadas, Diámetro Nominal 16 B7G, Acero Inoxidable.

ID = Diámetro Interno = 2.067 in. = 0.1722 ft.

Af = 3.355 in.² = 0.0233 ft².

Propiedades del polímero formado :

Densidad a 25°C = 0.900 (62.3) = 56 lb/ft³.

Viscosidad = 1730 centipoise = Y Gardner-Holdt = 1.163
lb/ft seg.

	<u>% Lb.</u>	<u>Lb/Gal 25°C</u>	<u>Gal.</u>
Estireno	14.9	7.51	2.00
Metil Metacrilato	14.0	7.83	1.81
Butil Acrilato	18.14	7.45	2.46
Acido Metacrílico	1.96	7.32	0.24
Hidrocarburos Aromáticos	25.00	7.14	3.50
Acetato Colosolve	12.50	8.11	1.52
Butanol	12.50	6.79	1.83
Peróxido de Diterbutilo	1.00	7.50	0.12
	<u>100.00</u>		<u>13.48</u>

Lb / Gal = 100/13.48 = 7.41 ; = 890 g/l. = 900 g/l.

Se filtra en caliente a temperaturas de 70 a 80°C, pero la bomba se calcula para filtrar aún a temperaturas de 25°C.

$$Q_u = 1000 \text{ GPM} = 16.66 \text{ GPM} = 0.0372 \text{ ft}^3 / \text{seg.}$$

$$u = Q_u / A_f = 0.0372 / 0.0233 = 1.6 \text{ ft} / \text{seg.}$$

$$NRe = \frac{0.1722 (1.6) (56.0)}{1.163} = 13.25 \text{ Flujo Laminar.}$$

$$\text{Para flujo laminar : } f = 64 / NRe = 64 / 13.25 = 4.82$$

$$\text{Longitud de tubo} = 2.99 + 1.5 + 1.8 + 1.0 + 0.25 + 0.40 \\ + 2.50 = 10.44 \text{ m.} = 30.43 \text{ ft.}$$

$$\text{Longitud equivalente de 3 válvulas Check de } 2'' = 3 \times 23.8 \\ 71.4 \text{ ft.}$$

$$\text{Longitud equivalente de 5 codos std. de } 90^\circ \text{ de } 2'' = 5 \times 5.3 \\ = 26.5 \text{ ft.}$$

Caída de presión en el filtro = 23 psi.

$$\text{Longitud equivalente del filtro} = 53 \text{ ft.}$$

$$L = 30.43 + 71.40 + 26.50 + 53.00 = 181.33 \text{ ft.}$$

$$\text{de (9.68) : } Hf_s = \frac{4.82 (1.6)^2 (181.33)}{2 (32.174) (0.1722)} = 202 \text{ ft}$$

Calculando para el caso de que el reactor está casi vacío:

$$Z_1 = 2.99 \text{ m.} = 9.8 \text{ ft.}$$

$$Z_2 = 0 \text{ ft.}$$

$$\text{de (9.67') : } H_0 = 9.8 + 202.0 - 0.0 = 211.8 \text{ ft} \\ = \text{Cabeza de la bomba.}$$

$$H_0 = 211.8 \times 0.0372 \times 56.0 = 441 \text{ lb-ft/seg.}$$

Suponiendo una eficiencia mecánica en el motor de 65% :

$$\text{Potencia del motor H.P.} = \frac{441.0}{550 \times 0.65} = 1.23 \text{ H.P.}$$

$$\text{Potencia consumida} = 1.5 \times 0.746 = 1.12 \text{ K.W.}$$

Requerimos de un motor de 1.5 H.P., el cual nos da una cabeza de descarga en la bomba de 211.8 ft. trabajando a 110-220 volts y 1430 - 1750 RPH.

e) BOMBA DE RECIRCULACION DE AGUA DE ENFRIAMIENTO : B-4 :

Se diseña para una velocidad de recirculación de el agua de 10 ft/seg., y una capacidad de bombeo de 25 GPM.

$$Q_a = 11250 \text{ lb/hr de agua.}$$

$$Q_u = 11250 / 62.3 = 180.7 \text{ CFH} = 0.05 \text{ CFS.}$$

$$A_f = Q_u / u = 0.05 / 10 = 0.005 \text{ ft}^2$$

Basado en el valor de A_f , escogemos una tubería de 1 pulgada de Diámetro Nominal, acero std., cédula 40.

$$ID = 1.094 \text{ in.} = 0.0974 \text{ ft.}$$

$$A_f = 0.864 \text{ in}^2 = 0.006 \text{ ft}^2.$$

$$\text{Densidad del agua a } 25^\circ\text{C} = 62.3 \text{ lb/ft}^3$$

$$\text{Viscosidad del agua a } 25^\circ\text{C} = 1 \text{ centipoise} = \frac{6.72 \times 10^{-4}}{\text{lb / ft seg.}}$$

$$u = Q_u / A_f = 0.05 / 0.006 = 8.34 \text{ ft/seg.}$$

$$NRe = \frac{0.0974 (8.34) (62.3)}{6.72 \times 10^{-4}} = 67400$$

$$\text{Factor de rugosidad (Tubo } \emptyset = 1 \text{ in.)} = 0.0017$$

$$f = 0.025$$

$$\text{Longitud de tubo} = 0.25 + 8.0 + 3.95 + 7.10 + 5.30 = 24.6 \text{ m.} \\ = 80.7 \text{ ft.}$$

$$\text{Longitud equivalente de 5 válvulas Check de } 1" \text{ } \phi = 5 \times 11.5 \\ = 57.5 \text{ ft.}$$

$$\text{Longitud equivalente de 3 codos std. de } 90^\circ = 3 \times 2.6 \\ = 7.8 \text{ ft.}$$

$$\text{Longitud equivalente de 1 T de } 90^\circ = 1.6 \text{ ft.}$$

$$\text{Longitud equivalente de la salida de E-1} = 12.8 \text{ ft.}$$

3.79 psi = Caída de presión en los tubos del condensador.

$$\text{Longitud equivalente del condensador} = 8.7 \text{ ft.}$$

$$L = 85.3 + 57.5 + 7.8 + 1.6 + 12.8 + 8.7$$

$$L = 173.7 \text{ ft.}$$

$$\text{de (9.68)} : Hf_g = \frac{0.025 (8.34)^2 (173.7)}{2 (32.174) (0.0874)} = 53.6 \text{ ft.}$$

$$Z_1 = 0 \text{ ft.}$$

$$Z_2 = 1.8 \text{ m.} = \text{Altura de la torre} = 5.91 \text{ ft.}$$

$$\text{de (9.67')} : H_0 = 5.91 + 173.7 - 0 = 179.61 \text{ ft.} \\ = \text{Cabeza de la bomba.}$$

$$W_0 = 179.61 \times 0.05 \times 62.3 = 559.4 \text{ lb-ft/seg.}$$

Suponiendo una eficiencia del motor de 80%.

$$\text{Potencia del motor H.P.} = \frac{559.4}{550 \times 0.8} = 1.27 \text{ H.P.}$$

$$\text{Potencia consumida} = 1.5 (0.476) = 1.12 \text{ K.W.}$$

Requerimos de un motor de 1.5 H.P., el cual nos da una cabeza en la bomba de 179.61 ft. trabajando a 110-220 volts y 1430 - 1750 RPM.

2) TUBERIA DE VAPOR

El diámetro de esta tubería, se selecciona en función de la caída de presión; ambas variables quedan relacionadas por la ecuación de Babcock :

$$\text{Caída Presión} = 0.000131 \left(\frac{d + 3.6}{d^6} \right) w^2 L \bar{V}$$

En la ecuación anterior (9.72) (Pag. 33 Crane) tenemos :

Caída de presión de la tubería, especificada en Psi.

d = Diámetro interno del tubo, in.

w = Velocidad de flujo = 1.67 lb/seg.

\bar{V} = Volumen específico del vapor = 11.015 ft³/lb.

L = Longitud total de la tubería en ft.

La longitud total de la tubería, también será una función del diámetro de la tubería.

$$\text{Longitud de tubo} = 8 + 2.2 = 10.2 \text{ m.} = 33.4 \text{ ft.}$$

ACCESORIOS	Ø = 1 in.	L / D	L. EQ. ft	L TOT.
1 válvula globo.	1.0	340	30.0	33.4
1 válvula diafragma	1.0	130	12.0	44.6
1 codo 90° STD.	1.0	30	2.6	
			<hr/> 44.6	<hr/> 78.0
1 válvula globo	1.5	340	46.5	33.4
1 válvula diafragma	1.5	130	17.8	68.3
1 codo 90° STD.	1.5	30	4.0	
			<hr/> 68.3	<hr/> 101.7
1 válvula globo	2.0	340	60.0	33.4
1 válvula diafragma	2.0	130	21.8	87.0
1 codo 90° STD.	2.0	30	5.2	
			<hr/> 87.0	<hr/> 120.4

Sustituyendo en (9.72) :

$$\text{Cafda presión} = 0.000131 \left(\frac{d + 3.6}{d^6} \right) (1.67)^2 (11.015)$$

$$\text{Cafda de presión} = 0.0043 L \left(\frac{d + 3.6}{d^6} \right)$$

\emptyset in.	d in.	L ft.	d^6	Cafda de presión Psi.
1.0	1.049	78.0	1.335	1.1 psi.
1.5	1.610	101.7	17.450	0.122 psi.
2.0	2.067	120.4	77.800	0.0354 psi.

La caída de presión es mínima, por lo tanto utilizamos la tubería de menor diámetro, que es la de 1 in. aislada por 3/4 de pulgada de fibra de asbestos. La tubería es de Acero Inoxidable cédula 40 S.

g.) VALVULAS

- V-1 a V-6 Válvulas Check. $\emptyset = 1$ in. Cédula 40.
- V-7 Válvula Globo. Acero Inoxidable. $\emptyset = 1$ in. Cédula 40 S.
- V-8 a V-10 Válvulas Check. $\emptyset = 1$ in. Cédula 40.
- V-11 a V-14 Válvulas Check. $\emptyset = 2$ in. Acero Inoxidable. Cédula 40 S.
- V-15 y V-16 Válvulas Check. $\emptyset = 1$ in. Cédula 40.
- V-17 y V-18 Válvulas Check. $\emptyset = 2$ in. Acero inoxidable. cédula 40 S.
- V-19 a V-22 Válvulas Check. $\emptyset = 1$ in. Cédula 40.
- V-23 Válvula de globo. $\emptyset = 1$ in. Acero inoxidable Cédula 40 S.
- V-24 Válvula de Diafragma, de control automático. $\emptyset = 1$ in. Acero inoxidable. Cédula 40 S.

V-25 y V-26 Válvulas Check. $\varnothing = 1$ in. Acero Inoxidable.
Cédula 40 S.

Las dimensiones de la tubería, quedan standartizadas a : 1 pulgada en acero normal y acero inoxidable, cédulas 40 y 40S respectivamente, y dos pulgadas en Acero Inoxidable, cédula 40 S.

C A P I T U L O X

ESTUDIO ECONOMICO

Los datos aquí proporcionados, fueron obtenidos por cotización directa del fabricante, o en base a los datos del :

" Capital Cost Estimating " +++
Chemical Engineering - Agosto 1966.
Páginas 114 a 142.
K.M. Guthrie

Estimamos un costo de Equipo de Proceso, basado en el cual, mediante módulos, podremos estimar Capital de Inversión, Costo de Producción, Etc. y así poder establecer un punto Económico de operación.

Los datos especificados en el mencionado artículo, son para el primer medio de 1968; por lo cual se asume un aumento de un 6% en los precios especificados, para actualizarlos al segundo medio de 1969.

Indice de actualización de precios = 1.06.

X - A COSTO DE EQUIPO DE PROCESO :

Reactor Enchaquetado - Fig. 5 (+++)

Costo base -----	\$ 35000.00
Factor por presión -----	1.0
Factor por material (SS-316-304)-----	3.67

Costo total (35000x1.0x3.67x1.06)- \$ 132100.00

Agitador de Propela con motor - (Tabla 4, fig. 9) :

Costo unitario / H.P. -----	\$ 5375.00
Exponente de Tamaño -----	0.50
Factor Lineal -----	1.80
Costo Total (5375 x 1.8 x 1.06)----	\$ 10280.00

Condensador con Accesorios - (Fig. 3 +++) :

Costo Base -----	\$ 6200.00
Factor de diseño (Espejos fijos)---	0.80
Factor de presión -----	0.00
Factor de Material (SS) -----	2.50
Costo Total (6200 x 2.5 x 1.06) (0.8 + 0.0)	
-----	\$ 13600.00

Caldera de vapor :

Costo total (Caldera "Clayton")---\$ 120000.00

Torre de enfriamiento :

Costo total (Incluye base de
Concreto) -----\$ 5000.00

Filtro "Sparkler" Con accesorios (Tabla IV +++) :

Costo unitario/ft ² filtrado -----	\$ 3500.00
Exponente de tamaño -----	0.58
Factor lineal -----	7.70
Costo total (3500 x 7.7 x 1.06)----	\$ 28500.00

Tanque elevado de alimentación (Fig. 14)(+++) :

Costo Base -----	\$ 13000.00
Factor por Material (SS-304)-----	3.20
Costo total (13000 x 3.2 x 1.06)----	\$ 44050.00

Tanque de Almacenamiento de la Mezcla de Hidrocarburos Aromáticos. Soluoso. (Fig. 14 +++) :

Costo Base ----- \$ 28000.00
Factor por material (Acero) ----- 1.00
Costo total (28000 x 1.0 x 1.06)-- \$ 29700.00

Tanque de Almacenamiento del Alcohol Butílico :

Costo Base ----- \$ 23500.00
Factor por Material (Acero)----- 1.00
Costo total (23500 x 1.0 x 1.06)-- \$ 24900.00

Tanque de Almacenamiento del Acetato de Celosolve :

Costo Total ----- \$ 24900.00

Bombas :

Costo total de la Bomba de Alimentación de Solventes ----- \$ 3000.00

Costo total de la bomba de Alimentación de Monómeros ----- \$ 3000.00

Costo total de la bomba de recirculación de Agua ----- \$ 3500.00

Costo total de la bomba de descarga del Reactor----- \$ 4600.00

Costo de la estructura de acero, para montaje del Reactor y del tanque elevado de alimentación : (Página 139 +++):

Area de Estructura = $7 \times 4 = 28 \text{ m}^2 = 302 \text{ ft}^2$

Altura de la Estructura = 7.25 m. = 23.8 ft.

Factor de costo / $\text{ft}^3 = \$ 3.35 / \text{ft}^3$

Costo total (302 x 23.8 x 3.35 x 1.06)----- \$ 25130.00

Incluye plataforma y Guardas de Acero, así como la escalera.

COSTO TOTAL DEL EQUIPO DE PROCESO ----- \$ 472830.00

X - B CAPITAL DE INVERSION

1) CAPITAL FIJO

Costo total del Equipo de Proceso -----	\$ 472830.00
Costo de Instalación y tubería (33%) -----	\$ 156000.00
Instrumentación (6%) -----	\$ 28350.00
Aislamiento (6%) -----	\$ 28350.00
Protección contra fuego y Seguridad -----	\$ 23650.00
Acondicionamiento del terreno (8%) -----	\$ 37800.00
Pintura (0.6%) -----	\$ 2835.00
Construcción de oficina, laboratorio y Bodega -----(20%)-----	\$ 94566.00
Fletes y seguros (8%)-----	\$ 37800.00
Costo del terreno (800 m ² a 75 \$/m ²)-----	\$ 60000.00
Transporte y entrega del producto termi- nado. Camión. -----	\$ 40000.00
TOTAL DE CAPITAL FIJO -----	\$ 982181.00

2) CAPITAL DE TRABAJO

a) Materia Prima :

En el inventario inicial se tiene cantidad suficiente de monómeros como para producir 20 lotes de resina, y solvente para 10 lotes, se encuentra almacenado en sus respectivos tanques.

Costo de la materia prima en existencia :

<u>MATERIA PRIMA</u>	<u>COSTO</u> \$/KG	<u>KG.</u> LOTE	<u>EXISTENCIA</u> KG.	<u>\$ COSTO</u> <u>EXISTENCIA</u>
Estireno	4.000	265.8	5316.0	21264.000
Metil Metacrilato	7.860	248.8	4976.0	39210.880
Butil Acrilato	9.069	322.7	6454.0	58531.326

Acido Metacrílico	15.700	34.9	698.0	10958.600
Peróxido Diterbutilo	65.000	17.8	356.0	23140.000
Hidroc. Aromáticos	1.310	445.0	4450.0	5829.500
Acetato Celosolve	6.240	222.5	2250.0	13884.000
Alcohol Butílico	6.410	222.5	2250.0	14262.250
				<u>187080.556</u>

b) COSTO DE MATERIAL TERMINADO, EN BODEGA :

Normalmente debe existir en bodega el equivalente a 10 lotes de producción, los cuales representan una inversión de :

<u>MATERIA PRIMA</u>	<u>COSTO \$/Kg.</u>	<u>Kg/10 LOTES</u>	<u>COSTO TOTAL</u>
Estireno	4.000	2658.0	10632.000
Metil Metacrilato	7.880	2488.0	19605.440
Butil Acrilato	9.069	3227.0	29265.663
Acido Metacrílico	15.700	349.0	5479.300
Peróxido Diterbutilo	65.000	178.0	11570.000
Hidrocarb. Aromáticos	1.310	4450.0	5829.500
Acetato de Celosolve	6.240	2225.0	13884.000
Alcohol Butílico	6.410	2225.0	14262.250
		<u>17800.0</u>	<u>110528.153</u>

$$\text{Costo / Kg. Producido} = \frac{110528.153}{17800.0} = 6.1282 \text{ como materia prima.}$$

c) COSTO POR SALARIOS :

Responsable (Ing. Químico o Pasante)	-----	\$ 4500.00/mes.
2 Obreros	-----	\$ 3000.00/mes.
2 ayudantes de obrero	-----	\$ 2000.00/mes.
T O T A L	-----	<u>\$ 9500.00/mes.</u>

Capital de Trabajo = 187080.556
110528.153
9500.000

\$ 307108.709

Capital de Inversión = 982181.000 = Capital Fijo.
307108.709 = Capital de Trabajo.

\$1289289.709

X - C COSTO DE PRODUCCION

1) GASTOS FIJOS ANUALES

a) Recuperación de la inversión. Anualidad por Depreciación.

$$R = P \frac{i (1 + i)^n}{(1 + i)^n - 1}$$

donde :

R = Recuperación anual de la inversión

P = Inversión fija = \$ 982181.00

i = Interés Anual = 12% sobre saldos insolutos.

n = Tiempo de depreciación = 10 años, por ley.

$$R = 982181.00 \frac{0.12 (1 + 0.12)^{10}}{(1 + 0.12)^{10} - 1} = \$ 174750.00$$

b) Gastos de Administración y ventas :

Gerente Técnico y de Ventas -----	\$ 96000.00
1 vendedor Técnico -----	\$ 42000.00
1 secretaria -----	\$ 18000.00
Papelera y Extras -----	\$ 10000.00

\$ 166000.00

c) Mantenimiento -----(2% sobre capital fijo)-	\$ 19643.62
d) Seguros (2% Sobre Capital Fijo) -----	\$ 19643.62
e) Impuestos (Predial, etc.)-----	\$ 19643.62
f) Personal Técnico y Obrero -----	\$ 102000.00
g) Inesperados y Reserva (5 % Cap. Inv.) -----	\$ 49109.50
<hr/>	
TOTAL GASTOS FIJOS ANUALES -----	\$ 550790.36

C-2 GASTOS VARIABLES ANUALES :

a) Costo Materia Prima/ Kg. Resina Producido----	\$ 6.1282
b) Costo de Servicios de Proceso/ Kg. Resina producido :	
Corriente Eléctrica (80.40/K#)-----	\$ 8500.00
Combustible Caldera (1.2 x 1800) -----	\$ 21600.00
Costo Vapor :	
(6000 lb/hr)(1.5 hr/lote)(251 lotes)(\$22/1000 lb)	
-----	\$ 48600.00
Costo reacondicionamiento Tambores :	
-----	\$ 12000.00
<hr/>	
	\$ 90700.00

La fabricación de lotes de 1780 Kg. sólo se llevara a cabo en el último año de producción (1976); calculando los gastos variables para un caso crítico de 1000 Kg. por lote; tendremos una producción anual de 250000 Kg.

$$\frac{90700}{250000} = \$ 0.363 / \text{Kg. resina producido.}$$

c) Costo TOTAL / Kg. resina producido :	
6.1282 + 0.3630 = \$ 6.4912 / Kg. resina producido.	

C-3 GASTOS VARIABLES ANUALES Y CAPACIDAD DE PRODUCCION :

De acuerdo a lo especificado en el Capitulo VII, para cada año de producción, tendremos diferente capacidad de producción, teniendo así mismo diferentes gastos de tipo variable :

ANO	PROD. ANUAL ESPERADA.	PRODUCCION ESPERADA / LOTE.	GASTOS VA-RIABLES AN.	GASTOS VA-RIAB./LOTE
1970	273000 Kg.	1089 Kg.	\$ 1771000.00	\$ 7060.00
1971	298000 Kg.	1187 Kg.	\$ 1933000.00	\$ 7690.00
1972	323000 Kg.	1287 Kg.	\$ 2096000.00	\$ 8340.00
1973	350000 Kg.	1393 Kg.	\$ 2270000.00	\$ 9045.00
1974	378500 Kg.	1508 Kg.	\$ 2445800.00	\$ 9780.00
1975	409000 Kg.	1630 Kg.	\$ 2653000.00	\$10590.00
1976	447000 Kg.	1780 Kg.	\$ 2900000.00	\$11550.00

C-4 COSTO DE PRODUCCION Y CAPACIDAD DE PRODUCCION :

Costo Producción Anual = Gastos fijos anuales + Gastos variables Anuales.

ANO	CAPA-CIDAD PROD.	PRODUCCION ANUAL. Kg. ESPERADA.	GASTOS FIJOS \$	GASTOS VARIABLES \$	COSTO PRODUCCION \$
1970	61.1%	273000	550790.36	1771000.00	2321790.36
1971	66.6%	298000	550790.36	1933000.00	2483790.36
1972	72.2%	323000	550790.36	2096000.00	2646790.36
1973	78.2%	350000	550790.36	2270000.00	2820790.36
1974	84.6%	378500	550790.36	2445800.00	2996590.36
1975	91.5%	409000	550790.36	2653000.00	3203790.36
1976	100 %	447000	550790.36	2900000.00	3450790.36

C-5 COSTO DE PRODUCCION UNITARIO ANUAL

<u>A N O</u>	<u>COSTO UNITARIO \$</u>
1970	8.50
1971	8.34
1972	8.19
1973	8.06
1974	7.92
1975	7.84
1976	7.72

X - D GRAFICAS DE PUNTO DE EQUILIBRIO :

Establzcemos éste tipo de gráficas, para diferentes precios de venta, con el fin de conocer cuales son las capacidades de operación, a las cuales el costo de producción se equilibraría al costo de venta.

Se considera que el 100% de la producción, se tiene vendido.

Las gráficas de punto de Equilibrio las construimos, para los siguientes precios de venta :

	<u>\$ / Kg. RESINA</u>	<u>\$ / l. RESINA</u>
(A)	8.00	7.12
(B)	8.50	7.57
(C)	9.00	8.01
(D)	9.50	8.45
(E)	10.00	8.90
(F)	11.00	9.80

Para cada uno de los precios de venta, obtenemos valores de ventas anuales en cada uno de los años :

AÑO	CAPA- CIDAD PROD.	VENTA ANUAL (A)	VENTA ANUAL (B)	VENTA ANUAL (C)
1970	61.1%	\$ 2184000.00	\$ 2320000.00	\$ 2458000.00
1971	66.6%	\$ 2384000.00	\$ 2532500.00	\$ 2683000.00
1972	72.2%	\$ 2584000.00	\$ 2745000.00	\$ 2908000.00
1973	78.2%	\$ 2800000.00	\$ 2973000.00	\$ 3150000.00
1974	84.6%	\$ 3030000.00	\$ 3218000.00	\$ 3404000.00
1975	91.5%	\$ 3274000.00	\$ 3473000.00	\$ 3680000.00
1976	100 %	\$ 3580000.00	\$ 3800000.00	\$ 4030000.00

AÑO	CAPA- CIDAD PROD.	VENTA ANUAL (D)	VENTA ANUAL (E)	VENTA ANUAL (F)
1970	61.1%	\$ 2594000.00	\$ 2730000.00	\$ 3003000.00
1971	66.6%	\$ 2831500.00	\$ 2980000.00	\$ 3277000.00
1972	72.2%	\$ 3069000.00	\$ 3230000.00	\$ 3553000.00
1973	78.2%	\$ 3324000.00	\$ 3500000.00	\$ 3850000.00
1974	84.6%	\$ 3596000.00	\$ 3785000.00	\$ 4160000.00
1975	91.5%	\$ 3885000.00	\$ 4090000.00	\$ 4500000.00
1976	100 %	\$ 4248000.00	\$ 4470000.00	\$ 4920000.00

Estos datos, junto con el Costo de Producción, a las diferentes capacidades; quedan graficados en la Figura 10.1 de la siguiente página :

De la gráfica de punto de equilibrio, observamos que éste se establece a diferentes capacidades, según el precio de venta :

PUNTOS DE EQUILIBRIO

<u>PRECIO DE VENTA \$/Kg.</u>		<u>CAPACIDAD DE PRODUCCION %</u>
8.00	(A)	78.8
8.50	(B)	58.7
9.00	(C)	47.7
9.50	(D)	39.3
10.00	(E)	33.3
11.00	(F)	26.0

De éstos datos, así como de la gráfica, podemos observar que en caso de que el precio de venta en el mercado fuera de \$ 8.00/Kg. el punto de equilibrio para empezar a ganar, se establecería produciendo un 78.8% de la capacidad total de producción, lo cual indicaría que operaríamos con pérdidas durante los tres primeros años de producción, y casi no habría ganancias en el cuarto año.

Subiendo el precio de venta a \$8.50/Kg., el punto de equilibrio se establecería en un 58.7%, lo cual indicaría que desde el primer año (1970) podríamos empezar a ganar; aún cuando fuera muy poco, pues la mayor parte se utilizaría en pagar impuestos.

Subiendo el precio de venta a \$9.00, \$9.50, \$10.00 y \$ 11.00; las ganancias aumentarían progresivamente.

Considerando un precio de venta de \$ 9.50/Kg., el punto de equilibrio se establecerá en 39.3% de la capacidad de producción, y con éste precio podremos empezar a competir en el mercado.

B I B L I O G R A F I A

"Journal of Paint Technology".

"Molecular Structure and Polymer Properties"

Joseph J. Mattiello, Memorial lecture for 1968.

Volumen 41, Número 528, Enero 1969.

Páginas 1 a 16.

"Organic Chemistry".

Cram and Hammond.

McGraw-Hill Book Co. Inc. - 1959 - New York.

Páginas 570 a 577.

"Chemical Engineering".

"Technology of Polymerization Process".

Martin H. Wohl; A.L. Back; Otto Gellner; James M. Church.

August 1, 1966, Vol. 73, Num. 16.

Páginas 59 a 82.

"Organic Coating Technology".

Henry Fleming Payne.

Vol. I - Oils, Resins, Varnishes and Polymers.

John Wiley and Sons Inc. - 4ª edición, Junio 1965.

Páginas 243 a 262 y 536 a 549.

"Resinas Vinílicas y Acrílicas y su utilización en la Industria de Pinturas".

Curso de Pinturas y Tintas 1969.

Ing. Miguel Ruiz Miranda.

Journal of Polymer Science"

"Radical Anion Polymerization". A.V. Tobolsky & D.B. Hartley.

Parte A. Vol. I, (1963); Páginas 15 a 22.

"Journal of Polymer Science".

"Crosslinking in Anionic Copolymerization of Methyl Methacrylate and Styrene".

A.V. Tobolsky

Parte A-1; Vol. 4, (1966).

Páginas 3118 a 3122.

"Organic Chemicals - Acrylic Monomers".

Rohm and Haas Co. - Special Products Department.

SP-45. Mayo 1968. - Literatura Técnica.

"Typical Properties and Specifications of Acrylic and Methacrylic Acids and Esters".

Rohm and Haas Co. - Special Products Department.

Octubre 15 de 1964.

Literatura Técnica. Páginas 1 a 11.

Book of A.S.T.M. Standards.

Paint, Varnish, Lacquer and related product Tests for formulated products and Applied Coatings.

Baltimore U.S.A. (1966).

Páginas especificadas según el número del A.S.T.M.

Dirección General de Industrias.

Subdirección General de la Industria Automotriz y del Transporte.

Departamento de la Industria Terminal.

Oficina de Cuotas, Precios e Integración.

Datos sobre Producción de Automóviles y Camiones de 1964 a 1969.

Número de Oficio 20-V; Expediente 20/412.2/41-I.

"Process Equipment Design - Vessel Designs"

L. Brownell and E. Young.

John Wiley and Sons Inc. (1959).

Páginas 172 a 177.

"Project Engineering of Process Plant"

Howard F. Rase and H.H. Barrow.

John Wiley and Sons Inc. N.Y.

First Edition 1955.

Páginas 53 a 57, 62 a 69, 103 a 108, 163 a 168.

"Chemical Engineers Handbook"

John H. Perry

McGraw-Hill Book Co. Inc.

Tercera Edición (1950).

Páginas 479 y 480; 1203 a 1221; 1224 a 1226; 791 a 795.

Tablas de Propiedades Físicas.

Chemical Engineering.

"Selecting an Efficient and Economical Insulation".

Marx Isaacs - Fluor Corporation.

Marzo 24, 1969. Páginas 143 a 150.

"Reaction Kinetics for Chemical Engineers".

Stanley H. Walas

McGraw-Hill Book Co. Inc. - Kōgakusha Co. LTD. Tokyo.

International Student Edition.

Páginas 66 a 68 y 268 a 270.

Chemical Reaction Engineering"

Octave Levenspiel

Wiley International Edition.

Segunda Edición - Junio 1966. Páginas 99-102 y 113.

"Process Heat Transfer".

Donald Q. Kern

McGraw-Hill Book Co. Inc. - Kōyakusha Co. LTD. Tokyo.

International Student Edition - Copyright 1950.

Páginas 290 a 301, 329 a 336, 715 a 720.

Chemical Engineering Kinetics.

J.N. Smith.

McGraw-Hill Book Co. Inc. - Editorial Novaro México S.A.

International Student Edition - Copyright 1956.

Páginas 104 a 108.

"Unit Operations of Chemical Engineering".

Warren L. McCabe and Julian C. Smith.

McGraw-Hill Book Co. Inc. - Editorial Novaro México S.A.

International Student Edition. - Copyright 1956.

Páginas 62 a 71.

"Principles of Unit Operations"

Foust, Henzel, Clump, Haux, Andersen.

John Wiley and Sons Inc. - Toppan Co. LTD. Tokyo.

Segunda Edición - Copyright 1960. Páginas 391 a 403.

"Flow of Fluids through valves, fittings and Pipe."

Crane Company. - Technical Paper No. 410.

Octava Edición - Copyright 1965.

Pags. 3.3; 3.7 - 3.13; A-2; A-9; A-10; A-12 a A-15;

A-23 a A-25; A-28 a A-31.

"Chemical Engineering"

"Data and Techniques for preliminary Capital Cost Estimating"

K.A. Guthrie

Marzo 24, 1969. Páginas 114 a 142.



Avenida Constituyente 1218,
México 12, D. F. Tel. 75-23-41