



ESTUDIO SOBRE LOS FLUOROPLASTICOS

TESIS PROFESIONAL

GILBERTO / PACHECO DOMINGUEZ

México, D. F.
1967



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

FACULTAD DE QUIMICA

UNAM

ESTUDIO SOBRE LOS FLUOROPLASTICOS

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a:

GILBERTO PACHECO DOMINGUEZ

México, D. F.

1967

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE: PROF. RAUL MEYER STOFFEL


VOCAL: " JULIO TERAN ZAVALA

SECRETARIO: " FERNANDO ITURBE HERMANN

1er. SUPLENTE: " JOSE MA. GARCIA SAIZ

2o. SUPLENTE: " JORGE OROZCO MARTINEZ

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTITANTE:



GILBERTO PACHECO DOMINGUEZ

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:



QUIM. JULIO TERAN ZAVALA

RECONOCIMIENTO.

Deseo hacer patente mi agradecimiento a todas las personas y entidades comerciales y educativas que me prestaron su ayuda para la elaboración de la presente Tesis; en especial al Sr. Profr., Quim. Julio Terán Zavaleta por sus valiosos consejos.

CAPITULARIO

	Página
1.- Introducción	1
2.- Generalidades	3
3.- Propiedades	5
4.- Balance de material	17
5.- Diseño de equipo	19
6.- Balance económico	59
7.- Conclusiones	62
8.- Bibliografía	64

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

El mundo moderno es el mundo de los plásticos. Estamos en contacto con ellos a cada paso, en cada instante que vivimos. Sus aplicaciones crecen día a día, y día a día también, se descubren nuevos miembros que vienen a enriquecer a esta maravillosa familia.

Lo más maravilloso de estos compuestos es que sustituyen, las más de las veces con grandes ventajas, a los metales y demás materiales de construcción; así, se les ve ahora como material de fabricación de engranes, de carrocerías de automóviles, de grandes cubiertas para espacios libres.

¿Qué nos depara este constante buscar en pos de nuevos materiales plásticos?. Quien sabe, pero lo que se ha logrado hasta ahora nos hace presagiar grandes cosas.

La presente Tesis se enfoca al estudio de una familia reciente: los fluoroplásticos; y de entre ellos, se hace especial mención a su miembro más prominente: el politetrafluoroetileno.

Con este grupo se inicia una nueva rama: la de los plásticos resistentes a temperaturas antes prohibitivas a ellos y reservadas a los metales.

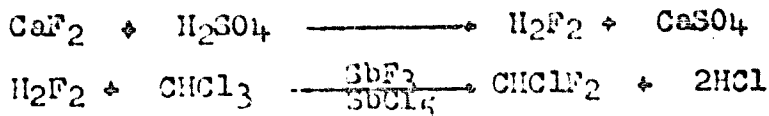
La cantidad de calor que soportan es, si se quiere, aún modesta; pero allí están, como pioneros de una nueva ruta. Por lo pronto son capaces de soportar el calor de cocción, y ya los encontramos en la fabricación de utensilios de cocina que están en contacto directo con el fuego.

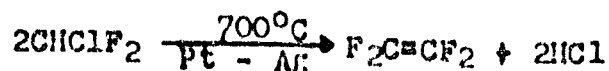
No es su fabricación enteramente reciente. Ya han pasado algunos años desde su introducción comercial, pero son muy interesantes desde cualquier aspecto que se les vea.

G E N E R A L I D A D E S .

Los fluoroplásticos son polímeros de hidrocarburos o olefinicos en los cuales todo, o parte de los átomos de hidrógeno, son reemplazados por átomos de fluor. En algunos casos también el cloro entra en su composición. Dichos hidrocarburos olefinicos, parcial o totalmente halogenados, son: el fluoro-etileno, el difluoro-etileno, el clorotrifluoro-etileno, el tetrafluoroetileno y el hexafluoropropileno, que dan origen a diversos polímeros, siendo los más importantes: el politetrafluoroetileno y el policlorotrifluoro-etileno por sus cualidades, porque se fabrican en una escala comercial más amplia y porque formaron la base para el crecimiento de esta rama de los plásticos, nueva y de grandes perspectivas.

El tetrafluoro-etileno resistió diversas tentativas de preparación; en 1919 Huminston informó haberlo obtenido en el laboratorio, pero el único valor experimental que dió a conocer no era correcto, por eso se considera a Ruff y Bretschneider como los primeros en obtenerlo, ya que en el año de 1933 dieron una descripción completa de dicho compuesto, preparado por descomposición de tetrafluorometano en un arco eléctrico. Su punto de ebullición es de -76.3°C y no es tóxico. Se prepara a partir del fluoruro de calcio, el cual se hace reaccionar con el ácido sulfúrico para dar fluoruro de hidrógeno y éste a su vez con el cloroformo para dar clorodifluorometano, cuya pirólisis proporciona tetrafluoro-etileno





El contenido de oxígeno debe mantenerse por abajo de 20 ppm para prevenir polimerizaciones prematuras y explosivas.

El clorotrifluoroetileno se obtiene por la descloración de triclorotrifluoro-etano con zinc en alcohol.



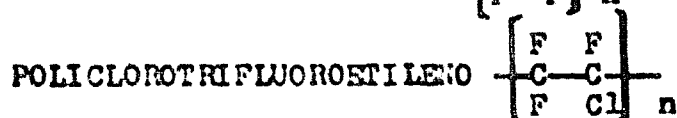
El punto de ebullición del clorotrifluoroetileno es de -28°C a una atmósfera, y está menos propenso a una polimerización espontánea, pero en cambio es tóxico.

El primer polímero fue descubierto casualmente por el Dr. R.S. Plunkett de la Compañía Du Pont en 1938. Este investigador había almacenado varios cilindros que contenían tetrafluoroetileno, en un cuarto provisto de refrigeración. Cuando tuvo necesidad de uno de dichos cilindros, vió con sorpresa que tenía muy poca cantidad de gas, a pesar de que por su peso podía suponerse más cantidad de este material. Para indagar abrió el cilindro metálico y encontró que contenía una gran cantidad de granos blancos, resbalosos al tacto y que supuso acertadamente que se trataba del politetrafluoroetileno. El mismo Dr. Plunkett logró sintetizarlo en 1941, y en 1944 la Compañía Du Pont comenzó a fabricarlo en pequeña escala con el nombre de Teflón. Posteriormente hizo lo propio la ICI (Fluon) y la Montecatini (Algoflón). La aparición de otros fluoroplásticos no se hizo esperar, tocando el turno al políclorotrifluoroetileno fabricado por la Union Carbide (Fluorotono) y la Minnesota Mining Manufacturing (KEL-F). A los ya mencionados, siguieron otros cuyas propiedades se verán más adelante.

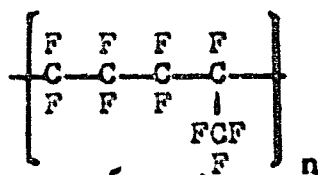
P R O P I E D A D E S .

ESTRUCTURA QUIMICA:- Aunque los fluoplásticos reúnen una cierta cantidad de cualidades que les son afines, es interesante observar la forma en que cambian sus propiedades individuales como resultado de una diferente estructura química.

Las unidades básicas de los principales fluoroplásticos son las siguientes:

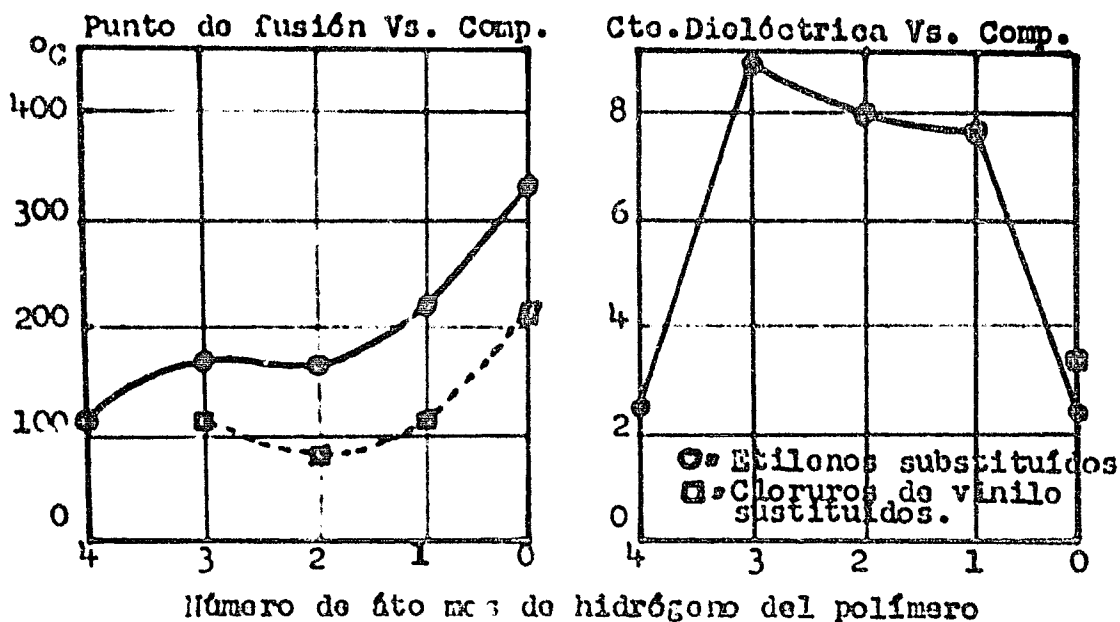


POLI (TETRAFLUOROETILENO-HEXAFLUOROPROPILENO):



Si tomáramos el polietileno para una fluoración progresiva, tendríamos una serie integrada por: polietileno, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, politrifluoroetileno y politetrafluoroetileno; el estudio de sus cualidades nos daría una pauta para saber la influencia que ejercen los átomos de fluor. En caso de que tomáramos como base el cloruro de polivinilo, obtendríamos el monó, di y

trifluorocloroetileno polimerizados. Las gráficas siguientes nos relacionan a los compuestos anteriormente mencionados, con sus puntos de ebullición y con sus propiedades eléctricas.



Las propiedades eléctricas dependen casi exclusivamente de la simetría de la constitución de la molécula. La inserción de un átomo de fluor en la molécula de polietileno da origen a un cierto estado de polaridad, aumenta la conductividad y aumenta la constante dieléctrica. Hasta que encontramos al politetrafluoroetileno completamente simétrico, se logra encontrar de nuevo una constante dieléctrica baja.

La cualidad de resistir a los solventes está aparentemente en proporción inversa a la presencia de átomos de hidrógeno en una cadena asimétrica. Los polímeros que contienen hidrógeno y fluor son muy solubles; el politrifluoroetileno, por ejemplo, es soluble en acetona.

El puente de unión entre los átomos de fluor y carbón en los fluoroplásticos es el responsable de algunas de sus características más sobresalientes. Es muy fuerte, mucho más fuerte que un puente de carbón con carbón, hidrógeno ó cloro, lo que origina una buena estabilidad térmica. Además, en el caso del politetrafluoroetileno se presenta un caso de protección estérica que aumenta su estabilidad química. Este efecto resulta del hecho de que los átomos de fluor son muy grandes y arreglados tan uniformemente al rededor de la cadena de carbonos que forman un escudo efectivo para las uniones carbón-carbón.

El siguiente cuadro nos muestra las energías de unión.

UNION	DISTANCIA \AA	ENERGIAS DE UNION ($\frac{\text{Kcal}}{\text{g mol}}$)
C-F	1.35 - 1.42	94 - 120
C-H	1.08 - 1.12	87 - 94
C-Cl	1.69 - 1.76	66 - 73
C-C (Alifático)	1.52 - 1.55	59 - 70

La distancia de 1.42 en los monofluoruros es disminuida a 1.35 en los polifluoruros. En términos de energía este cambio de distancia equivale a 8000 - 10000 cal/mol, que adicionadas a la ya enorme resistencia de las uniones C-F de 105000 - 110000 cal/mol, es evidente que se requiere una cantidad considerable de energía para romper este puente.

PROPIEDADES GENERALES:- Este grupo de plásticos se distingue por un cierto número de propiedades distintivas

enumeradas a continuación:

1.- Todos ellos presentan una sobresaliente resistencia química al ataque de casi todos los compuestos, excepto los metales alcalinos fundidos, fluor y trifluoruro de calcio.

2.- Son muy estables ante los agentes atmosféricos

3.- Son más resistentes al calor que otros plásticos, conservando además, en grandes intervalos de temperaturas, sus cualidades mecánicas y eléctricas.

4.- Presentan un bajo coeficiente de fricción; uno de los más bajos de cualquier material sólido conocido, por lo que son muy útiles para fabricar partes que por alguna causa no puedan lubricarse y que esten sometidas a fricciones.

5.- Tienen una permeabilidad muy baja al vapor y a la humedad y prácticamente no absorben agua.

6.- La expansión y contracción de los fluoroplásticos es muy pronunciada. Una parte moldeada se contraerá casi un 2% cuando se enfríe a -184°C y se expandirá un 4% si se calienta desde temperatura ambiente hasta 260°C . Esta particularidad debe tomarse en cuenta al diseñar piezas compuestas de un fluoroplástico y cualquier otro material. Estos efectos se reducen usando un material de relleno, como por ejemplo, fibra de vidrio ó grafito.

7.- Presentan buenas propiedades eléctricas.

PROPIEDADES INDIVIDUALES.

POLITETRAFLUOROCETILENO: - Es un polímero orientable

altamente cristalino, lo cual indica una estructura ausente de ramificaciones laterales. Para que haya ramificaciones debe haber necesariamente ruptura de las uniones C-F, las cuales se estiman demasiado fuertes para ser rotas fácilmente. En atención a lo anterior, se considera que las cadenas poliméricas son lineales.

Este polímero no fluye con facilidad a temperaturas superiores a su punto de fusión, sino que se transforma en una sustancia gelatinosa, por lo que se requieren técnicas especiales para poder moldearlo. Esta particularidad se tomó en un principio como un indicio de la existencia de ramificaciones en el polímero, pero hoy en día se cree que se debe a la dificultad que encuentran los electrones de unión para girar libremente debido a la existencia de los átomos de fluor, relativamente voluminosos. Contribuye también a la alta viscosidad del polímero el alto peso molecular del mismo, aunque esto en menor cantidad.

El intervalo de temperaturas dentro del cual puede ser utilizado este polímero, va desde -173°C hasta 260°C , dentro de él, sus propiedades no sufren cambios de consideración. Su punto de fusión es de 327°C .

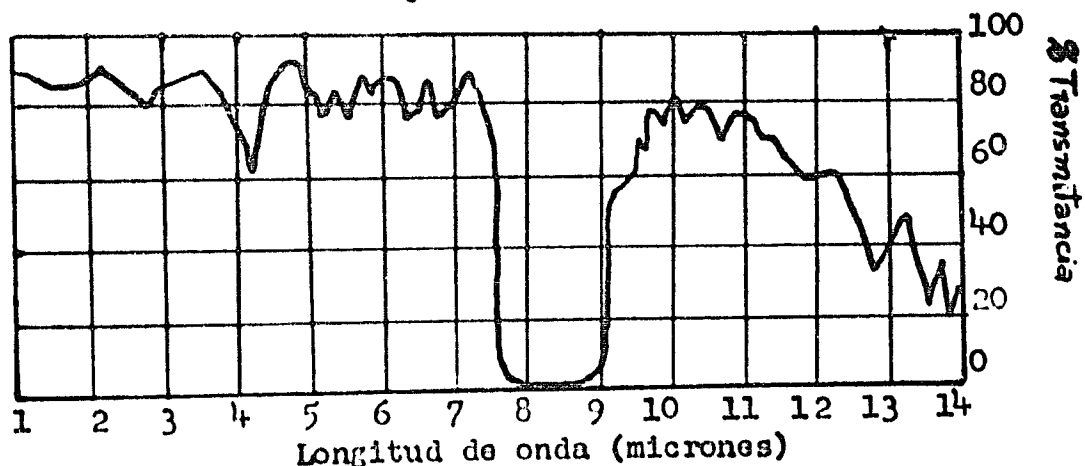
Presenta una gran resistencia a los reactivos químicos. Los reactivos más fuertes son los agentes oxidantes más fuertes; como el fluor es el elemento más electronegativo, es obvio que no existe un estado más alto de oxidación que un compuesto completamente fluorado. Entonces no es de sorprender que el politetrafluoroetileno, el polímero más fluorado posible, sea extremadamente resistente al

ataque de este tipo. Para oxidar al politetrafluoroetileno es necesario romper las uniones C-C.

Por su bajo coeficiente de fricción es ideal para fabricar objetos sometidos a un rozamiento continuo, sólo que deben operarse lentamente para evitar alcanzar temperaturas tan altas que degraden al polímero.

El politetrafluoroetileno combina las ventajas de un bajo factor de potencia y de una constante dieléctrica muy baja y constante en un amplio intervalo de frecuencias, desde 60 ciclos hasta 3000 megaciclos, y en el intervalo de temperaturas anteriormente señalado.

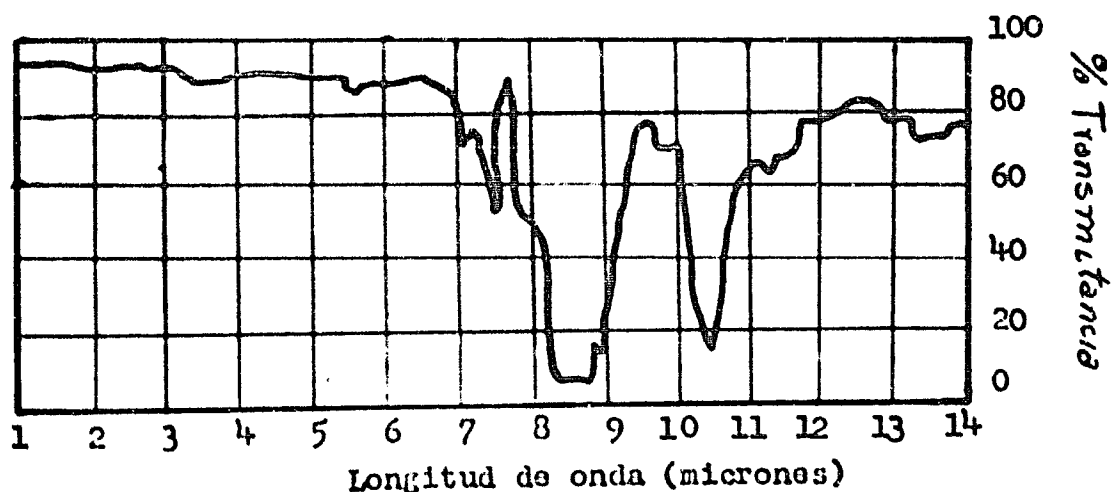
Este polímero presenta el siguiente espectro de absorción en el infrarrojo:



POLICLOROTRIFLUOROETILENO:- Sólo es sobrepasado por el politetrafluoroetileno en resistencia a los compuestos químicos y las altas temperaturas. La diferencia en las propiedades de los dos polímeros es una consecuencia de la simetría más baja del policlorotrifluoroetileno. Por ejemplo, el punto de fusión de este último es de 218°C.

Las propiedades eléctricas son inferiores a las del politetrafluoroetileno, especialmente para aplicaciones de alta frecuencia. Debido a la naturaleza más polar del polímero.

Es útil entre un intervalo de temperaturas de -252° hasta 200°C y aunque su viscosidad es alta comparada con otros polímeros, tiene la ventaja sobre el politetrafluoroetileno de que puede ser moldeado por los métodos comunes; también es mejor su resistencia a la tensión y a la compresión. Su espectro de absorción en el infrarrojo es el siguiente:



FLUORURO DE POLIVINILIDENO:- Es menos inerte químicamente que los otros polímeros que contienen un porcentaje mayor de fluor. Contiene 59% en peso de fluor, en comparación con el politetrafluoroetileno que contiene 75%, sin embargo su resistencia es la tradicional en estos compuestos y sólo es afectado por solventes fuertemente polares, como la dimetil-acetamida y ciertas aminas primarias fuertemente básicas, como la *n*-butilamina.

El intervalo de temperaturas dentro del cual es útil va desde -27°C hasta 150°C y su punto de fusión es de 170°C .

Este polímero presenta como ventajas con relación al politetrafluoroetileno, una resistencia más alta a la tensión y a la abrasión, es más moldeable, y su gravedad específica es 20% más baja. Como desventajas presenta una temperatura de servicio más baja, aunque superior a otros termoplásticos. Su alta constante dieléctrica afecta sus posibilidades de empleo como aislante.

POLI (TETRAFLUOROETILENO-HEXAFLUOROPROPILENO):- Tiene las mismas propiedades eléctricas que el tetrafluoroetileno polimerizado y presenta su misma resistencia química, debido a que es también un compuesto completamente fluorado, sin embargo, es útil dentro de un intervalo de temperaturas algo menor (-230°C a 204°C), porque su configuración química es algo diferente. Su punto de fusión es de 290°C .

FLUORURO DE POLIVINILO:- Es un plástico altamente cristalino. Tiene la tradicional resistencia química de los fluoroplásticos. Es útil en un intervalo de temperaturas que va desde -180°C hasta 150°C .

PROPIEDADES PRINCIPALES DE LOS FLUOROPLASTICOS MAS COMUNES

PROPIEDADES	Policlorotri- fluoroetileno	Politetra- fluoroetileno	Fluoruro de Polivinilideno
Cualidades de moldeo. Exc.		-----	Excelentes
Gravedad especifica	2.1-2.2	2.13 - 2.22	1.76 - 1.77
Resistencia a la tensión en Kg/cm ² ..	316-421	141 - 316	492
% de alargamiento.	80-250	200 - 400	100 - 300
Resistencia a la compresión (Kg/cm ²)	323-520	120	705
Cp, en cal/°C/g.	0.22	0.25	0.33
Resistencia al calor en °C.....	177 - 200	288	150
Expansión térmica 10 ⁻⁵ cm/°C	4.5 - 7.0	10	12
Absorción de agua en 24 hs, %.	0.00	0.00	0.04
Efecto luz solar..	ninguno	ninguno	ninguno
Efecto ácidos débiles	"	"	"
Efecto ác. fuertes.	"	"	Atacado por H ₂ SO ₄ fumante.
Efecto bases débiles	"	"	ninguno
Efecto bases fuertes	"	"	"
Efecto solventes org.	"	"	Resiste a la mayoría.
Resistencia a 23°C en Ohm/cm.....	1.2 x 10 ¹⁸	10 ¹⁸	2 x 10 ¹⁴
Cte. dieléctrica a 60 ciclos.....	2.24-2.8	2.1	8.4
Cte. a 10 ³ ciclos	2.3 -2.7	2.1	8.0
Cte. dieléctrica a 10 ⁶ ciclos....	2.3 - 2.5	2.1	6.6

PROPIEDADES TOXICAS.

PRODUCTOS DE LA DESCOMPOSICION:- Diversos experimentos llevados a cabo por diversas Compañías e investigadores coinciden en afirmar que los productos de descomposición de los fluoroplásticos son bastante tóxicos y en ciertos casos mortales. Con base en esas investigaciones se puede afirmar que el politetrafluoroetileno empieza a descomponerse en pequeño grado a los 250°C según un informe de la ICI. Según la Du Pont a 260°C tiene una reducción en peso de 0.0001% a 0.0006%; según la misma Compañía, al calentar Teflón durante una hora a 316°C se produjeron 0.6 ml de productos gaseosos, pero si se eleva el calentamiento, recubriéndolo con alambres de cobre, arriba de 400°C, se forma octofluoro-isobutileno y difluoruro de oxígeno y pequeñas cantidades de HF; por otra parte, la ICI señala que a 350°C ya se producen trazas de HF y una mezcla de hidrocarburos fluorados. Ciertos investigadores han señalado que arriba de 450°C, el politetrafluoroetileno produce una gran cantidad de monómero, hexafluoropropileno, octofluorociclobutano y octofluoroisobutileno.

Con apoyo en los estudios que han hecho diversos investigadores de la Du Pont y la ICI (Frodsham, Hagemeyer, Harris, etc.) sobre politetrafluoroetileno y policlorotrifluoroetileno, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

1.- Entre los 200 y 300°C se produce una ligera irritación en las mucosas de los conductos de aire.

2.- A más de 300°C la irritación es más severa, con posible edema pulmonar.

3.- Son particularmente tóxicos los productos de descomposición entre 300 y 400°C.

4.- Los animales expuestos a los productos de descomposición a más de 500°C encuentran la muerte en poco tiempo.

TOXICOLOGIA INDUSTRIAL:- En 1951, Harris describió cuatro casos de un estado febril en los trabajadores, acompañado de una especie de influenza, frío, temblores, y de una irritación en las vías respiratorias con tos seca y aumento de temperatura y de velocidad de circulación sanguinea, además de una profusa transpiración. Al retirarlos del lugar de trabajo, los síntomas desaparecieron. La temperatura era de 400 a 450°C. Estos casos no se repitieron al bajar la temperatura a menos de 350°C. Otros investigadores (Sherwood y Challen) describieron en 1955 otros siete casos similares a los anteriores; en estos casos la temperatura de trabajo era de 350 - 380°C, pero en cambio había la circunstancia de que seis de ellos fumaban y el otro trabajaba cerca de un horno. La descomposición de una partícula de Fluon de 1mm de diámetro al fumar corresponde a una exposición durante ocho horas en una atmósfera que contenga 0.4 mg/m³ del mismo material.

MEDIDAS DE SEGURIDAD:- Por lo anteriormente descrito, es necesario tomar las siguientes medidas de seguridad en los lugares en que se fabriquen fluoroplásticos:

1.- Absoluta prohibición de fumar.

2.- La temperatura de trabajo no debe exceder de 250°C, en caso contrario debe ventilarse el local adecuadamente.

3.- Debe evitarse fuego abierto en el Departamento.

4.- Debe tenerse cuidado al destruir o exponer al fuego artículos de fluoroplástico.

5.- Contar con las medidas necesarias para proteger los ojos y las vías respiratorias de los obreros, en caso de fuego.

6.- Los materiales de deshecho deben quemarse en hornos con altas chimeneas.

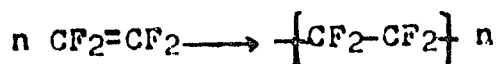
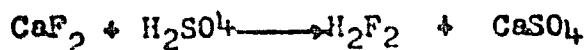
7.- El máximo permitido en el ambiente, de polvo de polímero, es de 15 mg/m³; de HF es de 2 mg/m³ y la concentración de productos de descomposición debe aproximarse a cero tanto como sea posible.

BALANCE DE MATERIAL.

El politetrafluoroetileno es el más representativo de los fluoroplásticos; es por eso que recibirá en la presente Tesis un trato especial, como es el de estudiar su obtención en detalle.

Este producto se obtiene por la polimerización cuidadosamente controlada del tetrafluoroetileno. Este último es un gas inestable que se obtiene en la pirólisis del clorodifluorometano, el cual a su vez es obtenido por la reacción del cloroformo con el ácido fluorhídrico anhidro. El fluoruro de hidrógeno se obtiene de la reacción del espato fluor en ácido sulfúrico caliente, por lo que las materias iniciales de este proceso deben ser precisamente, el espato fluor, el ácido sulfúrico y el cloroformo.

Las reacciones serán entonces:



La base del proceso serán 1000 Kg de producción de polímero por día. De acuerdo con las ecuaciones anteriores se necesitarán 1250 Kg de tetrafluoroetileno, si se trabaja con una eficiencia de 80%. Esta cantidad de TFE es obtenida en la pirólisis de CHClF_2 , y serán necesarios para su obtención:

$$\frac{86.46 \times 1250}{100 \times 0.95} = 1135 \text{ Kg de clorodifluorometano}$$

Los Kg de cloroformo y HF necesarios para obtener la cantidad anterior, son:

$$\frac{1135 \times 119.38}{86.46 \times 0.94} = 1670 \text{ Kg de cloroformo}$$

$$\frac{1135 \times 40}{86.46 \times 0.94} = 560 \text{ Kg de HF anhidro}$$

Esta cantidad de fluoruro de hidrógeno es obtenida a partir de la reacción del espatofluor con el ácido sulfúrico.

$$\frac{560 \times 78}{40 \times 0.90} = 1210 \text{ Kg de espatofluor}$$

$$\frac{560 \times 98}{40 \times 0.90} = 1530 \text{ Kg de ácido sulfúrico}$$

DISEÑO DE EQUIPO.

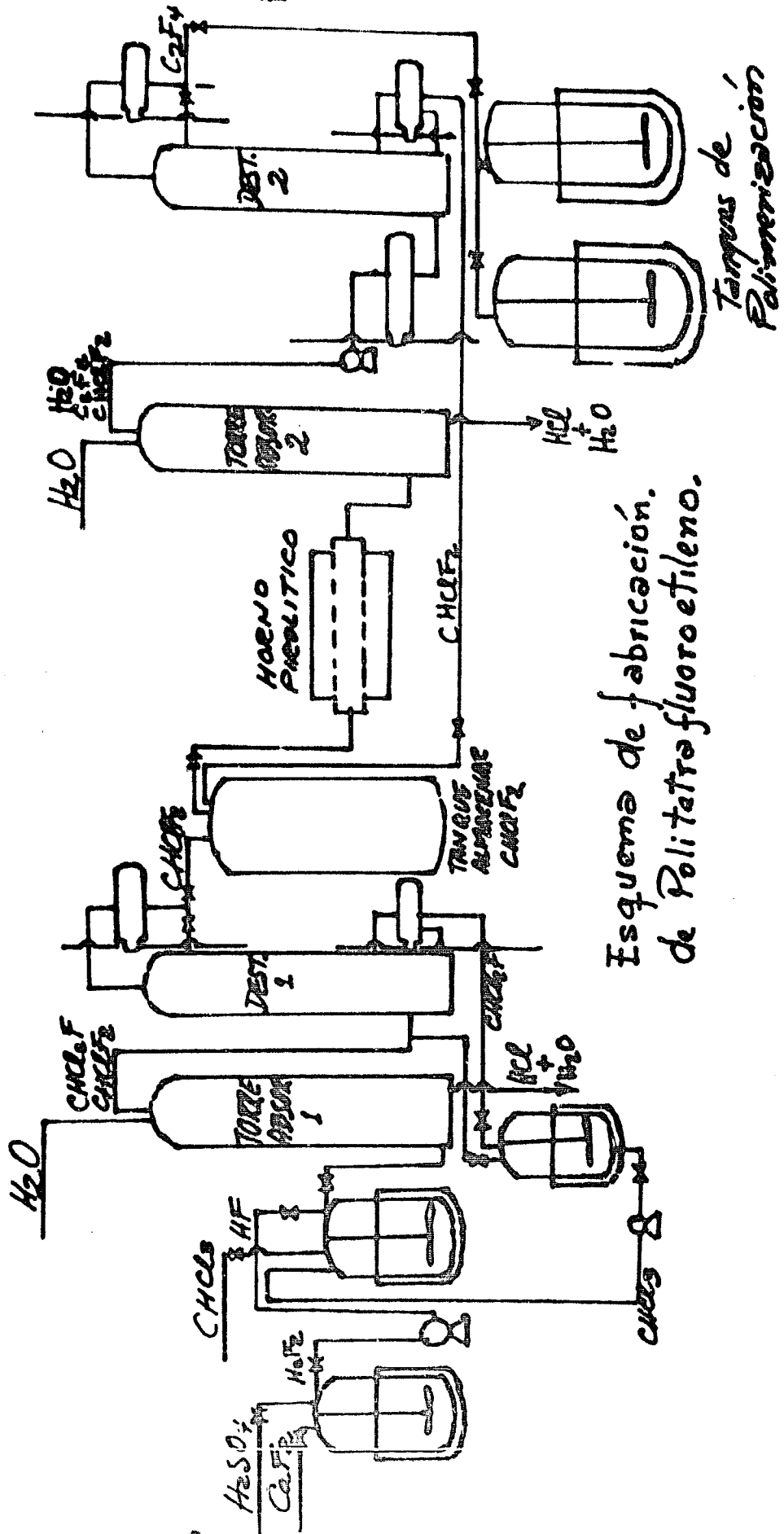
El diseño de equipo se hará con base en el proceso desglosado en el capítulo anterior y que se muestra en detalle en el diagrama adjunto.

En términos generales, el proceso puede explicarse en la forma siguiente:

El cloroformo y el fluoruro de hidrógeno (proveniente de la reacción del ácido sulfúrico con el espatofluor), son puestos a reaccionar en el reactor # 1 a una temperatura de 65°C y bajo vigorosa agitación. La presión de trabajo es de 4 atmósferas. Esta misma presión se mantiene en la torre de absorción y en el destilador que siguen. La torre de absorción tiene como finalidad eliminar el HCl formado en el reactor # 1; el destilador va a separar la mezcla gaseosa de CHClF_2 y CHCl_2F . El CHClF_2 es llevado a un tanque de almacenamiento para posterior tratamiento, y el CHCl_2F es llevado al tanque de reacción # 2; aquí, con la presencia catalítica del AlCl_3 se transforma en cloroformo y CHClF_2 , los cuales son reintegrados al lugar que les corresponde en el proceso.

Una vez que se ha obtenido la cantidad necesaria de clorodifluorometano, se procede a enviarla al horno pirrolítico a una presión de trabajo de una atmósfera. Una parte de CHClF_2 se transforma en tetrafluoroetileno y HCl, y el resto pasa sin sufrir transformación. El HCl se separa en la torre de absorción # 2, y el tetrafluoroetileno se sepa-

ra del clorodifluorometano en el destilador # 2. Este destilador se hace trabajar a una presión de 35 atmósferas porque es la presión de polimerización, porque es una presión que permite trabajar a temperaturas cercanas a la ambiente, y porque al someter la mezcla a presión eliminamos el agua que obtuvo en la torre de absorción. El clorodifluorometano obtenido como residuo en el destilador es enviado al tanque de almacenamiento y el tetrafluoroetileno pasa a los tanques de polimerización.



Esquema de fabricación de Politetrafluoroetileno.

DISEÑO DEL PRIMER REACTOR

En este reactor se lleva a efecto la siguiente reacción química:



Esta reacción se lleva a efecto a una temperatura de 65 grados centígrados y a una presión absoluta de 4 atmósferas. En estas condiciones tanto el fluoruro de hidrógeno, como el cloroformo, son líquidos, aunque el primero está muy cerca de su punto de ebullición. Este compuesto es monomolecular después de los 80°C. Cuando la temperatura es inferior a los 40°C, se encuentra en forma bimolecular y, entre ambas temperaturas, existe una mezcla de las dos formas. Por lo tanto, al mismo tiempo que la reacción ya señalada tiene lugar la siguiente reacción en menor proporción:



A la salida de este reactor habrá una relación de aproximadamente 65-35 en mol de CHClF_2 - CHCl_2F .

Debe estar perfectamente agitado y construido con materiales muy resistentes a la corrosión, entre ellos el Hastelloy B y C, el Inconel y el Monel. Tendrá forma cilíndrica y su base y la parte superior, redondeadas. Su capacidad total será de un m³. La altura será de 1.62 m y el diámetro (D) será de 0.95 m ó 3.11ft.

La composición del gas a la salida del reactor será, según las reacciones químicas anteriores: 65 volúmenes de CHClF_2 , 35 de CHCl_2F y 65 + 65 + 35 de HCl. Entonces la composición en

porcentaje será: CHClF_2 24.4%, CHCl_2F 13.3% y HCl 62.3%. Se introducirán a presión 25 lb mol/hr de HF. Suponiendo un rendimiento para la reacción de 94%; a la salida habrán $25(0.94)$ ó sean 23.4 lb mol de HCl , $\frac{23.4(13.3)}{62.3} = 5$ lb mol/hr de ... CHCl_2F y 9.2 lb mol/hr de CHClF_2 . Será necesario introducir $6.2 + \frac{9.2}{0.94} = 15.1$ lb mol/hr de CHCl_3 .

Para efectos de agitación se va a utilizar un motor de 300 rpm, con un agitador central tipo pala. La potencia del motor se calculará con la ecuación empírica de White:

$$\text{hp} = 1.29 (10^{-4}) D^{1.1} N^{2.86} y^{0.3} z^{0.6} V^{0.14} d^{0.86} L^{2.72}$$

V, la viscosidad es igual a 0.000255 lb/ft seg; d, la densidad es igual a 83.8 lb/ft³; N' es igual a 5 revoluciones por segundo, D es igual a 3.11 ft; z, la altura del líquido, 3.5 ft; L, la longitud de la pala, 2.46 ft; y, el ancho de la misma, 0.262 ft

$$\text{hp} = 1.29 \times 10^{-4} \times 3.48 \times 100 \times 0.68 \times 2.12 \times 0.315 \times 45 \times 11.6 = 10.6 \text{ . Se utilizará un motor de 11 HP}$$

EL REACTOR # 2

Es este un reactor de acero inoxidable en el cual se lleva a efecto la siguiente reacción:



Es un reactor pequeño. Su capacidad total es de 0.6 m^3 , con una altura de 1.20 m y un diámetro de 0.80 m.

Este CHCl_2F se forma en una reacción secundaria en el primer reactor. La mezcla gaseosa que se desprende en el primer reactor lleva una proporción de $\text{CHClF}_2 - \text{CHCl}_2\text{F}$ de aproximadamente 65 - 35 en mol, o sea de 61 - 39 en peso. Es decir que los 1135 Kg de CHClF_2 vienen acompañados por la formación de 725 Kg de CHCl_2F , que con una densidad de 1.35 g/c.c. ocupan un volumen un poco mayor de medio metro cúbico. La reacción del segundo reactor se lleva a efecto a 30°C .

Cálculo de la potencia del motor de agitación:

$$hp = 1.29 (10^{-4})^{2.63} 1.15^{2.86} 0.262^{0.3} 3.28^{0.6} 83.8^{0.86} \\ \times 0.000235^{0.14} 2.13^{2.72} = 6.68$$

Se va a utilizar un agitador de 7 HP.

TORRE DE ABSORCIÓN # 1

El gas que llega a la primera torre de absorción procede del primer reactor; de este último sale a una temperatura de 65°C. La torre tiene como función la de absorber el HCl formado en la reacción del cloroformo y ácido fluorhídrico anhidro.

Condiciones de entrada:

$$T_a = 65^{\circ}\text{C} = 149^{\circ}\text{F}$$

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

Entran a la torre 37.6 lb mol/hr de gas con la siguiente composición:

$$\text{CHClF}_2 = 24.4\%$$

$$\text{CHCl}_2\text{F} = 13.3\%$$

$$\text{HCl} = 62.3\%$$

La cantidad de HCl, por libra de gas inerte, será:

$$\frac{23.4 \times 36.46}{9.2 \times 86.46 + 5 \times 102.92} = 0.652 \frac{\text{lb de HCl}}{\text{lb gas inerte}}$$

Condiciones de salida:

$$T_b = 60^{\circ}\text{C} = 140^{\circ}\text{F}$$

$t_b = 143^{\circ}\text{C} = 290^{\circ}\text{F}$ (El agua elevará considerablemente su temperatura de salida como consecuencia de la gran cantidad de calor liberada por el HCl durante su dilución en la misma).

Salen de la torre 14.2 lb mol/hr de gas constituido por CHClF_2 (65%) y CHCl_2F (35%). Teniendo en cuenta que la presión de trabajo es de 4 atmósferas, la humedad de salida será muy pequeña.

Suponiendo un punto de rocío de 40°C , la humedad será:

$$P_v = 1.069 \text{ psia (a } 40^{\circ}\text{C)}.$$

$$P_M \text{ del gas} = 0.65 \times 86.46 + 0.35 \times 102.92 = 92.2$$

$$H_b = \frac{1.069}{4(14.7) - 1.069} \times \frac{18}{92.2} = 0.00362 \frac{\text{lb agua}}{\text{lb gas inerte}}$$

Esta humedad puede eliminarse poniendo a la salida de la torre un pequeño depósito que contenga un compuesto desecante sólido (CaCl_2).

Calor liberado por el gas en su paso por la torre:

$$Q = G [H_a - (H_b + q)]$$

$$G = 1310 \text{ lb gas inerte/hr}$$

H_a y H_b son las entalpías de entrada y salida.

q es el calor de dilución.

$$H_a = 0.1765 \times 149 + 0.652 \times 149 \times 0.20 = \frac{45.8 \text{ BTU}}{\text{lb inerte}}$$

$$H_b = 0.1765 \times 140 = 24.7 \text{ BTU/lb gas inerte.}$$

Para el cálculo de H_b se desprecia el calor que acompaña a la humedad de salida, por ser ésta muy pequeña.

$$q = \frac{0.652 \text{ lb HCl}}{\text{lb gas inerte}} \times \frac{453 \text{ g}}{\text{lb}} \times \frac{\text{g mol}}{36.36 \text{ g}} \times \frac{\text{BTU}}{252 \text{ cal}} \times$$

$$\times -17 \frac{700 \text{ cal}}{\text{g mol}} = \frac{-572 \text{ BTU}}{\text{lb gas inerte}}$$

$$Q = 1310 [45.8 - (24.7 - 572)] = 778 \text{ 000 BTU/hr}$$

Cálculo de la cantidad necesaria de agua:

$$\frac{778 \text{ 000}}{1(290 - 68)} = 3 \text{ 500 lb/hr}$$

El diámetro de la torre será de 2 ft, es decir, un área de 3.14 ft^2 .

Comprobación de la velocidad de entrada del gas:

Peso molecular del gas de entrada.

$$P_{Mm} = 0.244 \times 86.46 + 0.133 \times 102.92 + 0.623 \times 36.46$$

$$P_{\text{gas}} = 57.5$$

$$\begin{aligned} \text{Densidad del gas: } 57.5 \frac{\text{lb}}{\text{lb mol}} \times \frac{\text{lb mol}}{359 \text{ ft}^3} \times \frac{492}{460 + 149} \\ = 0.1295 \text{ lb/ft}^3 \end{aligned}$$

Densidad del líquido de salida = 1.08 (densidad esp)

$$d_x = 61.38 \times 1.08 = 66.2 \text{ lb/ft}^3$$

Masa velocidad del gas total de entrada (Gy):

$$37.6 \frac{\text{lb mol}}{\text{hr}} \times 57.5 \frac{\text{lb}}{\text{lb mol}} \times \frac{1}{3.14 \text{ ft}^2} = 690 \frac{\text{lb}}{\text{hr ft}^2}$$

$$G_x = \text{Agua} + \text{HCl} = \frac{3500}{3.14} + \frac{23.4 \times 36.46}{3.14} = 1386 \frac{\text{lb}}{\text{hr ft}^2}$$

$$\frac{G_x}{G_y} \sqrt{\frac{d_y}{d_x}} = \frac{1386}{690} \sqrt{\frac{0.1295}{66.2}} = 0.0884$$

En la gráfica 11.4 del McCabe, con el valor anterior, se lee:

$$\frac{G_y^2}{g_c e^3} a V^{0.2} = 0.11$$

G_y es la velocidad de anegamiento, V es la viscosidad en centipoises, a es el área superficial de empaque seco en un volumen de 1 ft³ y e es la porosidad.

La velocidad real debe ser aproximadamente la mitad de la velocidad de anegamiento.

Para un empaque constituido por sillas de montar de 1", los valores de a y e serán 76 ft²/ft³ y 0.69.

$$\begin{aligned} G_y &= \sqrt{\frac{0.11 \times 4.17 \times 10^8 \times 66.2 \times 0.1295 \times 0.69^3}{76 \times 0.5^{0.2}}} = \\ &= 1310 \end{aligned}$$

La velocidad real es $\frac{690}{1310} = 0.523$, 52.3% de la velocidad de anegamiento, por lo tanto esta dentro del límite de seguridad.

Cálculo de la altura de la torre:

$$A = N_{tg} \times HTU_g$$

N_{tg} es el número total de unidades de transferencia necesarias para eliminar el HCl del gas de entrada, y HTU_g es la altura de una unidad de transferencia.

$$N_{tg} = \int_{0.0031}^{0.623} \frac{dy}{(1-y)(y-y')}$$

y es la fracción mol de HCl a través de la torre; y' se obtiene al descender una línea desde y , en la línea de operación, hasta la línea de equilibrio. Los valores para trazar la línea de equilibrio se obtienen en la literatura.

Los valores de y' son muy pequeños en comparación con los de y , como se ve si se comparan los valores para estas letras anotados para las líneas de operación y equilibrio, para un mismo valor de x ; por lo tanto y' puede desprejarse.

Se tomará una temperatura media del agua de 80°C. y representa la fracción mol de HCl en el gas y, x en el líquido.

VALORES DE EQUILIBRIO HCl - agua

lb HCl/100 lb agua	Presión mm Hg	$y' = P/3040$	x
47.0	623	0.205	0.189
38.9	188	0.062	0.162
31.6	54.5	0.018	0.135
25.0	15.6	0.00513	0.109
19.05	4.66	0.00153	0.086
13.64	1.34	0.00044	0.0635
8.70	0.39	0.000128	0.0415
4.17	0.095	0.000031	0.02

La ecuación que nos da la línea de operación es:

$$G_{mx} \left(\frac{x}{1-x} - \frac{x_a}{1-x_a} \right) = G_{my} \left(\frac{y}{1-y} - \frac{y_b}{1-y_b} \right)$$

$$G_{my} = \frac{14.2}{3.14} = 4.52 \frac{\text{lb mol}}{\text{hr ft}^2} \text{ (Exclusivamente gas inerte)}$$

$$G_{mx} = \frac{3500}{18 \times 3.14} = 62 \frac{\text{lb mol}}{\text{hr ft}^2} \text{ (Agua de entrada)}$$

a y b son condiciones de entrada y salida. El valor de x_a es igual a cero y el de y_b (fracción mol de HCl en el gas de salida) es casi nulo. La ecuación queda entonces:

$$\frac{x}{1-x} = \frac{4.52}{62} \frac{y}{1-y} = 0.073 \frac{y}{1-y}$$

VALORES DE LA LÍNEA DE OPERACION-INTEGRACION PARA OBTENER Ntg

<u>y</u>	<u>1-y</u>	<u>x</u>	$\frac{1}{(1-y)y}$	$\left[\frac{1}{(1-y)y} \right]_m$	<u>Δy</u>	<u>Area</u>
0.623	0.377	0.108	4.33	4.24	0.223	0.95
0.40	0.60	0.0455	4.15	5.2	0.2	1.04
0.20	0.80	0.0217	6.25	9.92	0.12	1.2
0.08	0.92	0.0063	13.6	32.3	0.06	1.94
0.02	0.98	0.0015	51.0	88.0	0.012	1.06
0.008	0.992	0.00059	125.0	146	0.002	0.29
0.006	0.994	0.00044	167	208.5	0.002	0.42
0.004	0.996	0.00030	250	375	0.002	0.75
0.002	0.998	0.000146	500	750	0.001	0.75
0.001	0.999	0.000073	1000	1125	0.0002	0.22
0.0008	0.9992	0.00006	1250	1460	0.0002	0.29
0.0006	0.9994	0.000044	1670	2085	0.0002	0.42
0.0004	0.9996	0.00003	2500	3750	0.0002	0.75
0.0002	0.9998	0.000014	5000	7500	0.0001	<u>0.75</u>
0.0001	0.9999	0.000007	10000			TOTAL.....10.83

$$\text{HTUG} = 1.05 ; \text{ALTURA} = 10.83 \times 1.05 = 11.35 \text{ ft} = 3.5 \text{ m}$$

Material de construcción: Acero inoxidable revestido con politetrafluoroetileno.

DISEÑO DEL DESTILADOR # 1

Este destilador se va a usar para separar la mezcla $\text{CHCl}_2\text{F} - \text{CHClF}_2$ procedente de la primera torre de absorción, ya completamente libre de HCl . En su diseño se va a emplear el método gráfico McCabe-Thiele, y va a funcionar a una presión de 4 atmósferas.

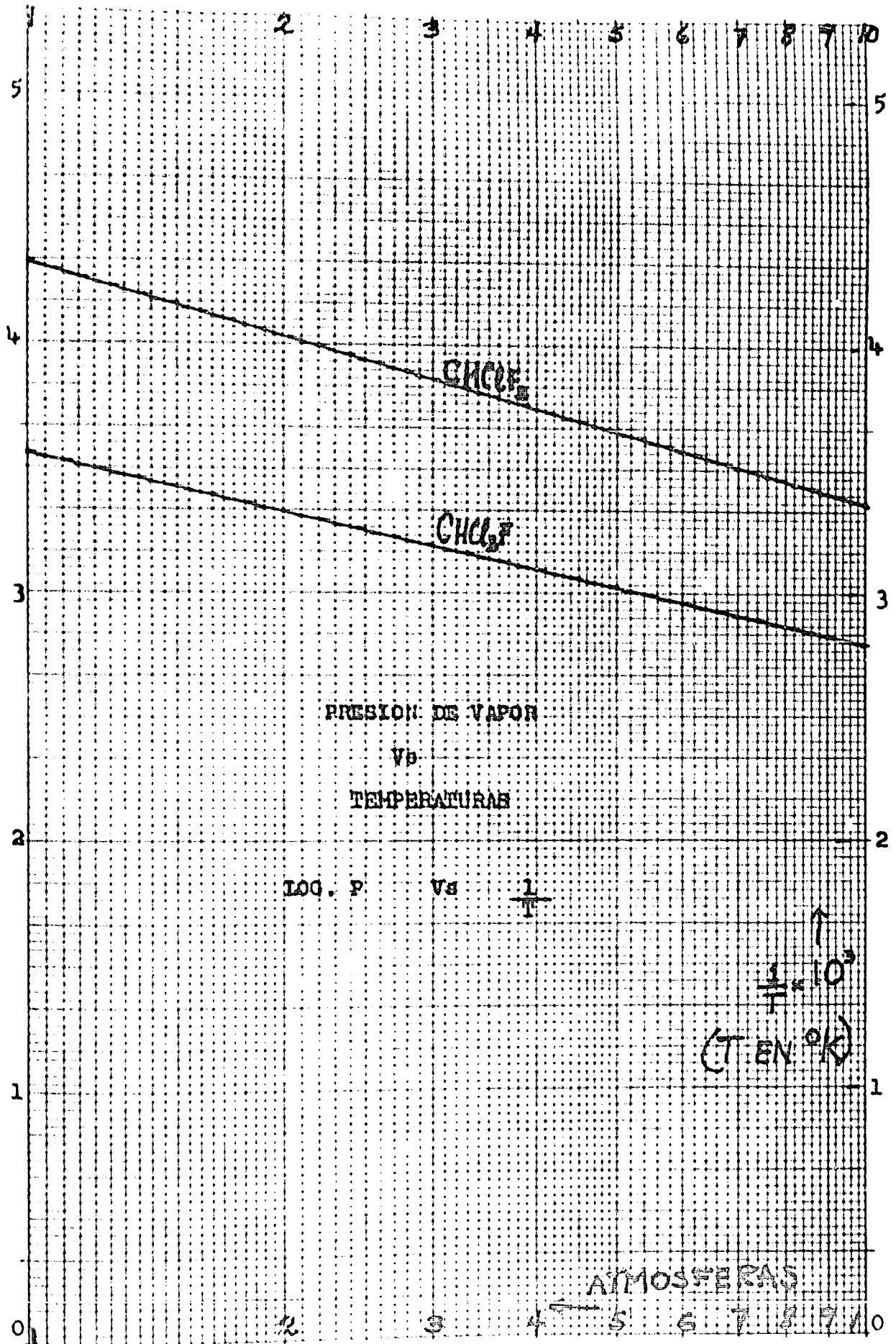
Los valores de $(1/T) 10^3$ (T en $^{\circ}\text{K}$), contra P (atmósferas), aparecen en una gráfica adjunta para el CHClF_2 y el CHCl_2F , en un intervalo de 1 a 10 atmósferas.

Se va a aplicar la ley de Raoult en la estimación de la curva de equilibrio. Entonces, los valores de x , fracción mol de CHClF_2 en el líquido, se van a obtener de la siguiente ecuación: $p_a(x) + p_b(1 - x) = 4$

Los valores de y , fracción mol de CHClF_2 en el vapor, se van a obtener de: $y = \frac{p_a(x)}{4}$

VALORES DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA $\text{CHClF}_2 - \text{CHCl}_2\text{F}$

Temperatura $^{\circ}\text{C}$	x	y
3	0.87	0.98
5	0.649	0.924
10	0.51	0.868
15	0.402	0.805
20	0.316	0.728
25	0.262	0.656
30	0.197	0.562
35	0.135	0.437



Temperatura °C	x	y
40	0.094	0.343
45	0.044	0.187
50	0.00542	0.0253

Composición del vapor que entra al destilador:

CHClF_2 65% ; CHCl_2F 35% .

Ecuación de la línea de alimentación:

$$y = - \frac{(1-f)x}{f} + \frac{x_b}{f}$$

f es igual a 1 cuando el vapor es saturado; en el presente caso está sobrecalentado. El calor latente de evaporación de la mezcla es de 90 BTU/lb. El sobrecalentamiento es $0.1765 \times 99 = 17.5$ BTU/lb. El exceso de calor es: $\frac{17.5}{90} = 0.195$. Por lo tanto, f es igual a 1.195. La ecuación de la línea de alimentación es la ecuación de una recta cuya pendiente será:

$$- \frac{(1-f)}{f} = - \frac{1-1.195}{1.195} = 0.163$$

Ecuación de la línea de operación:

$$y = \frac{R(x)}{R+1} + \frac{x_b}{R+1} ; R \text{ es el reflujo}$$

$$\text{Cálculo del reflujo mínimo: } R_m = \frac{x_b - y'}{y' - x'}$$

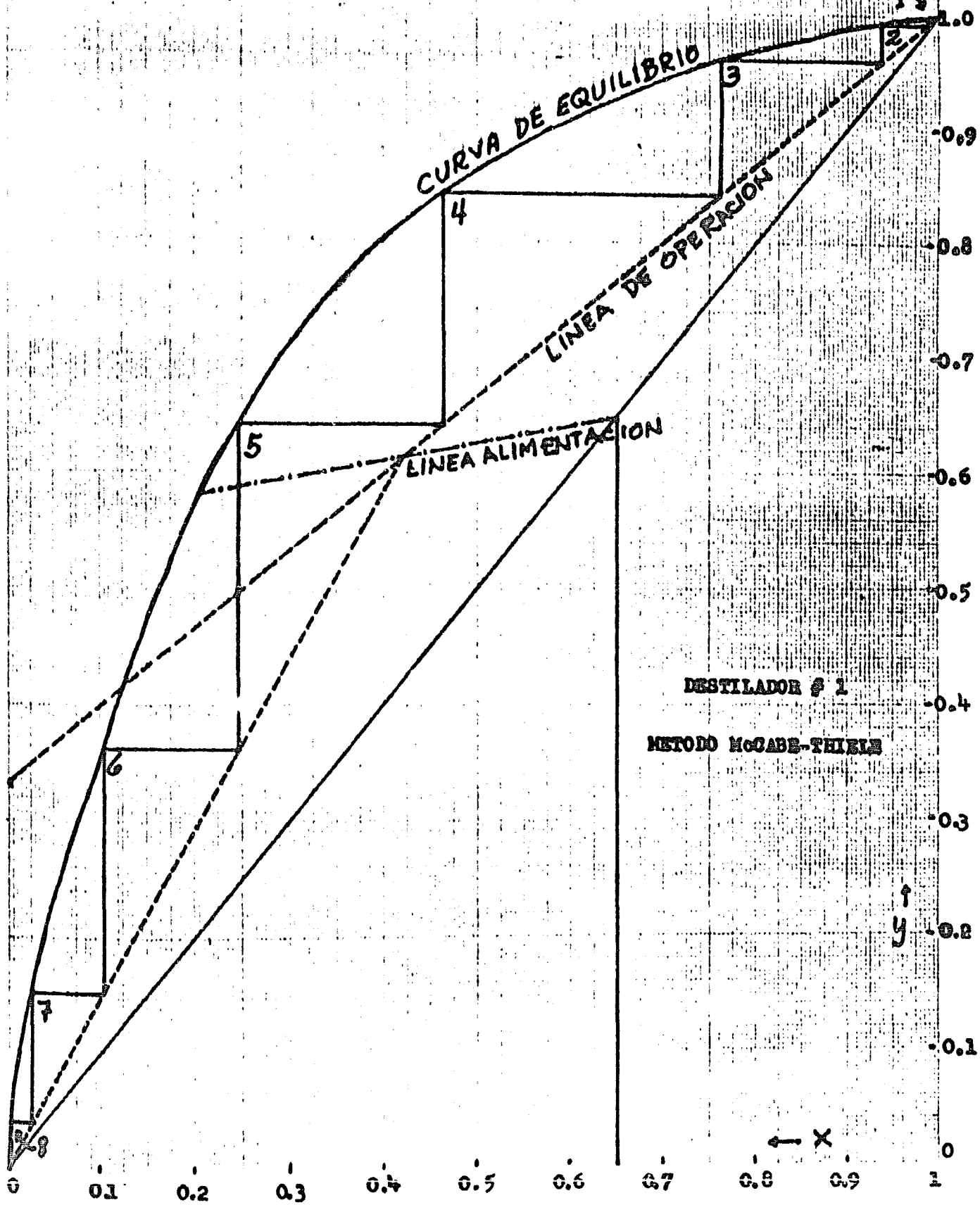
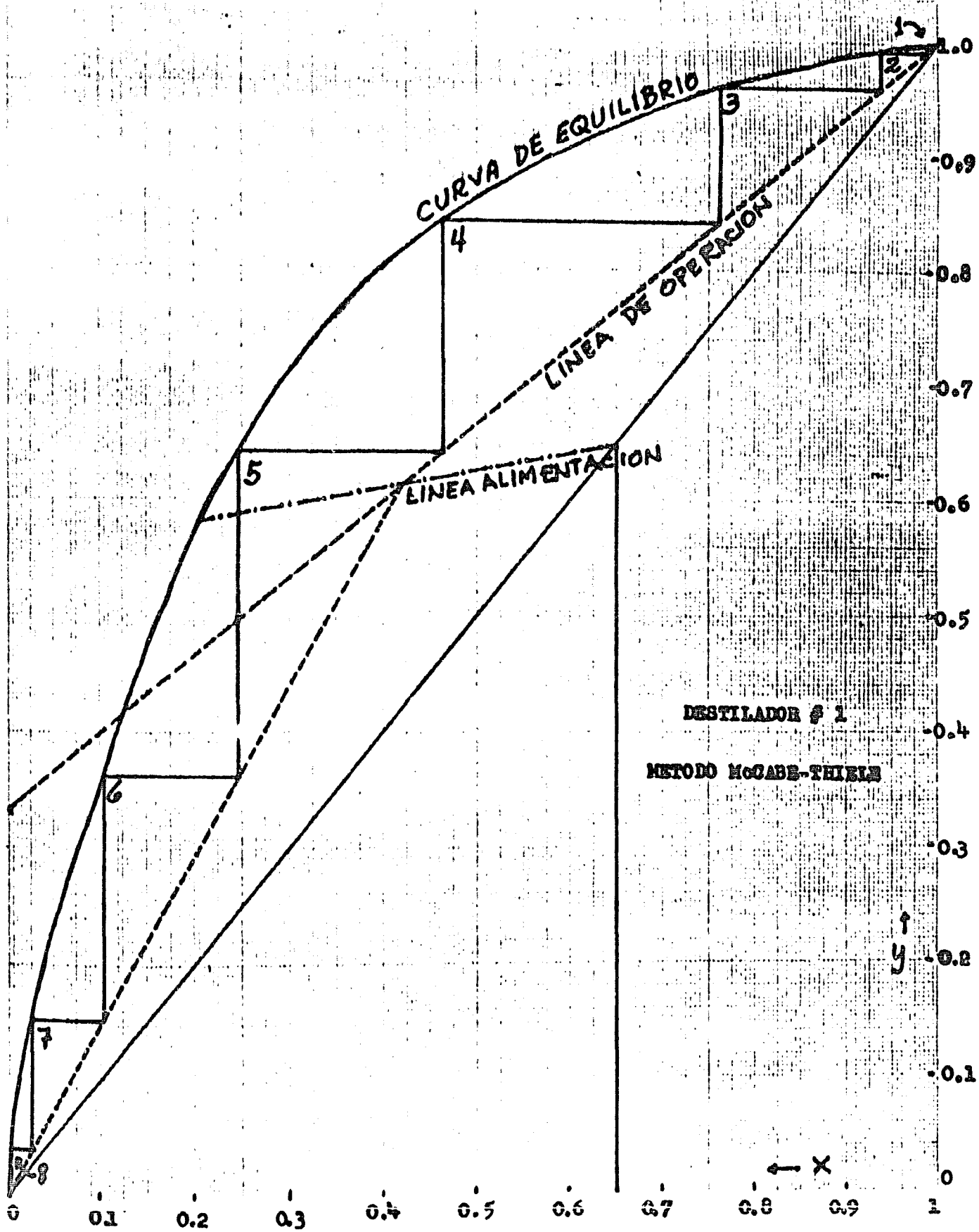
y' , x' , son los valores del punto donde la línea de alimentación se cruza con la línea de equilibrio; x_b se toma a la salida y debe tener un valor muy cercano a 1

$$R_m = \frac{1 - 0.58}{0.58 - 0.205} = 1.12$$

Se tomará un reflujo real igual a 2 .

El punto de intersección de la línea de operación con el eje de las y es: $\frac{x_b}{R+1} = \frac{1}{2+1} = 0.333$

La torre de destilación constará de 8 platos y será alimentada por el plato número 5.



FABRICACION DE TETRAFLUOROETILENO.

El tetrafluoroetileno se produce con excelente rendi
miento en la pirólisis cuidadosamente controlada del monoclo
 rodifluorometano. El rendimiento está cerca de 90 - 95%.

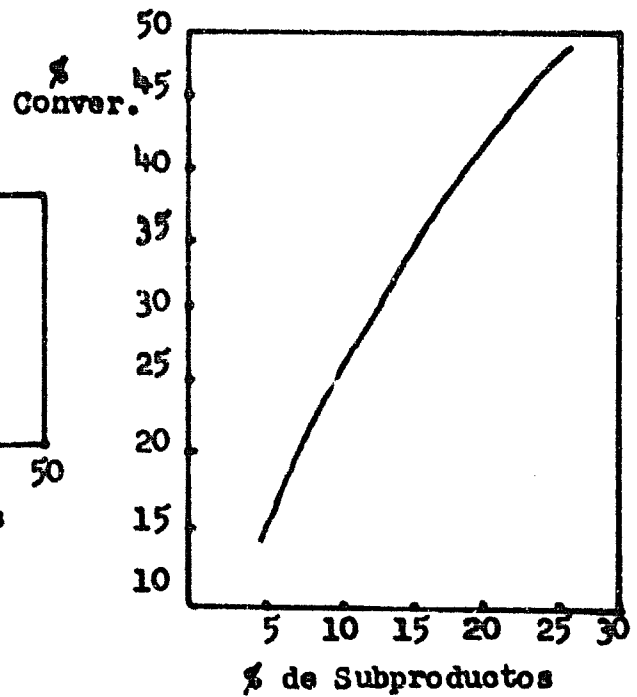
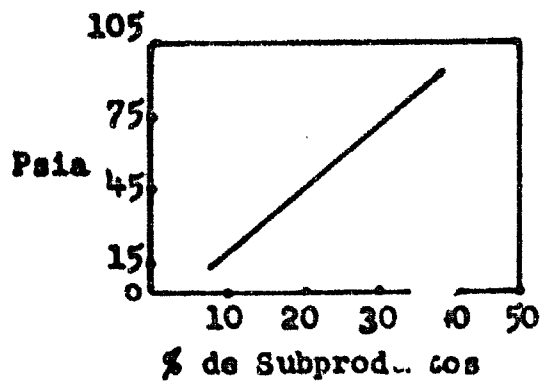
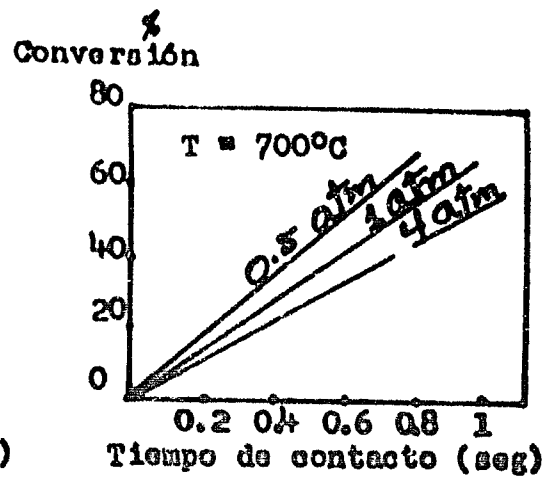
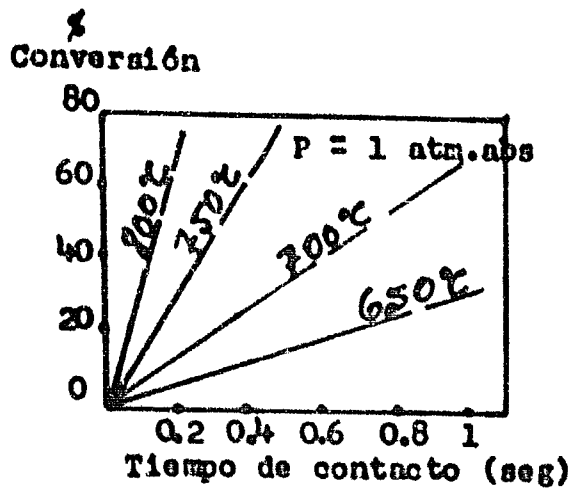
La reacción principal es:



Esta reacción es una situación ideal; prácticamente
 se obtienen, como resultado de reacciones secundarias, cier
 ta clase de productos de elevado punto de ebullición que pre
sentan la fórmula siguiente: $\text{H}(\text{CF}_2)_n \text{Cl}$. Bajo ciertas condi
 ciones estos productos secundarios pueden alcanzar un rendi
miento de 38%

INFLUENCIA DE LAS VARIABLES EN LA PIROLISIS DE CHClF_2
Y SUS EFECTOS EN LOS RENDIMIENTOS.

Las siguientes gráficas nos muestran de una manera
 completa la forma en que intervienen la temperatura, la pre
 sión, el tiempo de contacto, la conversión, en el rendimien
to de la reacción principal y en el rendimiento de las reac
 ciones secundarias. En términos generales puede decirse que
 a mayor temperatura, mayor conversión. La presión influye en
 sentido contrario. Ahora bien, el porcentaje de productos in
deseables de alto punto de ebullición aumenta con la presión
 y la conversión. La conversión se refiere al porcentaje mo
 lar de CHClF_2 que sufre una transformación pirolítica, toman
do en cuenta la alimentación.



Tomando en cuenta lo anterior, puede decirse que las condiciones óptimas son: Una presión de 1 atmósfera absoluta, una temperatura de 700°C , un tiempo de contacto de 0.3 - 0.4 segundos y una conversión de 25 - 30%.

EL HORNO PIROLITICO.

El horno debe trabajar bajo las condiciones ya des
critas. Debe estar revestido interiormente de plata y cong
ta de un tubo calentado eléctricamente a fin de tener un
cuidadoso control de la temperatura. Las dimensiones del
tubo son: 2 m de largo y 0.30 m de diámetro interior.

Si el tiempo de contacto está entre 0.3 - 0.4 seg.

$$V = \frac{2 \text{ m}}{0.35 \text{ seg}} \times \frac{1 \text{ ft}}{0.305 \text{ m}} = 18.7 \text{ ft/seg}$$

Suponiendo una conversión de 28%, que está dentro
de los límites antes señalados, si entran 100 moles de
 CHClF_2 al horno, deben salir 72 moles de CHClF_2 , 28 moles
de HCl y 14 de C_2F_4 , según la reacción química. La composii
ción de la mezcla gaseosa será:

$$\text{CHClF}_2 = \frac{72}{114} = 0.63; \text{HCl} = \frac{28}{114} = 0.245; \text{C}_2\text{F}_4 = \frac{14}{114} = 0.125$$

Pesos moleculares:

$$\text{CHClF}_2 = 86.46; \text{HCl} = 36.46; \text{C}_2\text{F}_4 = 100$$

Peso molecular medio:

$$\begin{aligned} P_m &= 86.46 (0.63) + 36.46 (0.245) + 100 (0.125) = \\ &= 75.95 \end{aligned}$$

Densidad a una atmósfera y 700°C :

$$d = 75.95 \times \frac{492}{1292 - 460} \times \frac{1 \text{ lb mol}}{359 \text{ ft}^3} = 0.0595 \text{ lb/ft}^3$$

$$W = V d a = 18.7 \frac{\text{ft}}{\text{seg}} \times 0.0595 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3} \times 3600 \frac{\text{seg}}{\text{hr}}$$

$$\times \frac{0.30^2 \text{ m}^2}{0.305^2 \frac{\text{m}^2}{\text{ft}^2}} \times \frac{3.1416}{4} = 3050 \text{ lb/hr}$$

TORRE DE ABSORCIÓN Y ENFRIAMIENTO # 2

El gas que abandona el horno pirolítico llega a la torre de absorción con una temperatura aproximada de 650°C. Esta torre cumple dos funciones: por un lado va a absorber el HCl que se formó en el horno y por el otro va a enfriar al gas, el cual va a entrar en contacto íntimo con agua a 20°C. En estas condiciones el agua deberá calentarse hasta muy cerca de los 100°C. Sólo nos resta suponer una temperatura de salida del gas de 70°C.

Condiciones de entrada:

$$T_a = 650^{\circ}\text{C} = 1202^{\circ}\text{F} \text{ (gas)}$$

$$t_a = 20^{\circ}\text{C} = 68^{\circ}\text{F} \text{ (agua)}$$

Composición del gas:

$$\text{CHClF}_2 = 63\%$$

$$\text{HCl} = 24.5\%$$

$$\text{C}_2\text{F}_4 = 12.5\%$$

Humedad inicial = 0

Condiciones de salida:

$$T_b = 70^{\circ}\text{C} = 158^{\circ}\text{F}$$

$$t_b = 100^{\circ}\text{C} = 212^{\circ}\text{F}$$

Humedad de salida de la mezcla gaseosa, suponiendo que sale saturada:

$$P_v \text{ de agua a } 158 \text{ F} = 233 \text{ mm Hg}$$

$$h_b = \frac{233}{760 - 233} \times \frac{18}{88.6} = 0.0901 \frac{\text{lb agua}}{\text{lb gas inerte}}$$

Composición del gas inerte (de salida):

$$\text{CHClF}_2 = 0.835 \quad ; \quad \text{C}_2\text{F}_4 = 0.165$$

Peso molecular medio:

$$P_{\text{ma}} = 0.835 \times 86.46 + 0.165 \times 100 = 88.6$$

El HCl se encuentra a la entrada, con respecto al gas inerte, en la siguiente proporción:

$$\frac{24.5 \times 36.46}{63 \times 86.46 + 12.5 \times 100} = 0.133 \frac{\text{lb de HCl}}{\text{lb gas inerte}}$$

Calculo del agua necesaria en la torre:

Entalpia del gas entrante:

$$H_a = C_p \text{ gas inerte} \times 1202 + C_p \text{ de HCl} \times 0.133(1202)$$

Entalpia del gas de salida:

$$H_b = \text{Humedad} \times 158 + C_p \text{ gas inerte} \times 158 + \text{Humedad} \lambda$$

Calor de dilución del HCl.

$$q = 0.133 \frac{\text{lb de HCl}}{\text{lb g. inerte}} \times \frac{453 \text{ g}}{\text{lb}} \times \frac{\text{g mol}}{36.46 \text{ g}} \times \frac{\text{BTU}}{252 \text{ cal}} \times$$

$$\times \frac{-17700 \text{ cal}}{\text{g mol}} = \frac{-116.4 \text{ BTU}}{\text{lb gas inerte}}$$

$$C_p \text{ gas a } 1202 = 0.835 \times 0.285 + 0.165 \times 0.30 =$$

$$= 0.288 \frac{\text{BTU}}{\text{lb } ^\circ\text{F}}$$

$$C_p \text{ gas inerte a } 158 \text{ F} = 0.835 \times 0.17 + 0.165 \times 0.19$$

$$= 0.173 \frac{\text{BTU}}{\text{lb } ^\circ\text{F}}$$

$$C_p \text{ de HCl a } 1202^\circ\text{F} = 0.205 \frac{\text{BTU}}{\text{lb } ^\circ\text{F}}$$

$$H_a = 0.288 \times 1202 + 0.133 \times 0.205 \times 1202 = \frac{379 \text{ BTU}}{\text{lb inerte}}$$

$$H_b = 0.0901 \times 158 + 0.173 \times 158 + 0.0901 \times 1003.2$$

$$= 131.7 \frac{\text{BTU}}{\text{lb gas inerte}}$$

Cantidad de gas inerte que atraviesa la torre:

$$\text{Gas total: } 3050/75.95 = 40.2 \text{ lb mol/hr.}$$

$$\text{El } 24.5 \text{ es HCl} = 40.2 \times 0.245 = 9.85 \text{ lb mol/hr}$$

$$\begin{aligned} \text{Gas inerte: } 40.2 - 9.85 &= 30.35 \frac{\text{lb mol}}{\text{hr}} \times 88.6 \frac{\text{lb}}{\text{lb mol}} \\ &= 2680 \text{ lb/hr} \end{aligned}$$

Calor total:

$$\begin{aligned} Q &= G \left[H_a - (H_b + q) \right] - 2680 \left[379 - (131.7 - 116.4) \right] \\ &= 2680 \frac{\text{lb}}{\text{hr}} \times 363.7 = 975 \text{ 000 } \frac{\text{BTU}}{\text{hr}} \end{aligned}$$

Agua necesaria:

$$W = \frac{Q}{C_p \Delta t} = \frac{975 \text{ 000}}{212 - 68} = 6760 \text{ lb/hr}$$

Comprobación de la velocidad del gas:

La velocidad de entrada del gas debe ser aproximadamente la mitad de la velocidad crítica de anegamiento. Esta velocidad puede obtenerse una vez fijadas las características del empaque. Se va a utilizar un empaque constituido por sillas de montar de 1" al igual que la primera torre de absorción.

La entrada total de gas es de 3050 lb/hr. Si se fija un diámetro de la torre de 3 ft, el área es igual a:

$$\frac{\pi}{4} \times 9 = 7.06 \text{ ft}^2$$

$$G_y = 3050 \frac{\text{lb}}{\text{hr}} \times \frac{1}{7.06 \text{ ft}^2} = 432.5 \frac{\text{lb}}{\text{hr ft}^2}$$

$$d_y = 0.0595 \text{ lb/ft}^3 \quad d_x = 60.10 \text{ lb/ft}^3$$

La salida total de líquido es de agua más el HCl disuolto:

$$G_x = \left[6760 \frac{\text{lb}}{\text{hr}} + (9.85 \times 36.46) \frac{\text{lb}}{\text{hr}} \right] \frac{1}{7.06 \text{ ft}^2} =$$

$$G_x = 1010 \frac{\text{lb}}{\text{hr ft}^2}$$

$$\frac{Gx}{Gy} \sqrt{\frac{dy}{dx}} = \frac{1010}{432.5} \sqrt{\frac{0.0595}{60.10}} = 0.073$$

En la gráfica 11-4 del McCabe, se lee:

$$\frac{Gx^{1.2}}{Gc} = \frac{V^{0.2}}{dx dy} = 0.12$$

$$Gy = \sqrt{\frac{0.12 \times 4.17 \times 10^8 \times 0.673 \times 0.0595 \times 60.10}{76 \times 0.30^{0.2}}} =$$

$$= 990 \frac{\text{lb}}{\text{hr ft}^2}$$

La velocidad real es: $\frac{432.5}{990} = 0.445$, es decir, 44.5% de la velocidad de anegamiento, por lo tanto está dentro del límite de seguridad.

Cálculo de la altura de la torre:

$$A = NtG \times KtUG.$$

NtG, el número total de unidades de transferencia, se obtiene de la siguiente ecuación:

$$NtG = \int_{0.00001}^{0.245} \frac{dy}{(1-y)(y-y')}$$

y es la fracción mol de HCl en el gas a través de la torre; y' se obtiene en los valores de equilibrio. Como el valor de y' es muy pequeño en relación con y (valores de la línea de operación) para un mismo valor de x , se van a eliminar los valores de y' , quedando la ecuación en la siguiente forma:

$$NtG = \int_{0.00001}^{0.245} \frac{dy}{(1-y)y}$$

Se tomará una temperatura media del agua de 60°C.

La presión es de una atmósfera. Los valores en el equilibrio serán:

VALORES DE EQUILIBRIO HCl - Agua.

lb HCl/100 lb agua	Presión (mm Hg)	$y' = \frac{P}{760}$	x
45.1	186	0.245	0.183
40	73	0.096	0.166
35	33.5	0.044	0.1475
30	14	0.0184	0.130
25	5.2	0.0068	0.11
20	2.1	0.0028	0.09
15.4	0.3	0.0004	0.071
8.7	0.12	0.00016	0.0412
4.17	0.02	0.00002	0.02

Ecuaación de la línea de operación:

$$G_{mx} \left(\frac{x}{1-x} - \frac{x_a}{1-x_a} \right) = G_{my} \left(\frac{y}{1-y} - \frac{y_b}{1-y_b} \right)$$

x_a es la fracción mol de HCl en el líquido de entrada y y_b es la fracción mol de HCl en el gas de salida.

$$G_{my} = 2680 \frac{\text{lb}}{\text{hr}} \times \frac{1}{7.06 \text{ ft}^2} = 380 \frac{\text{lb}}{\text{hr ft}^2}$$

$$= \frac{380}{88.6} = 4.3 \frac{\text{lb mol}}{\text{hr ft}^2}$$

$$G_{mx} = 6760 \frac{\text{lb}}{\text{hr}} \times \frac{1}{7.06 \text{ ft}^2} = 960 \frac{\text{lb}}{\text{hr ft}^2}$$

$$= \frac{960}{18} = 53.2 \frac{\text{lb mol}}{\text{hr ft}^2}$$

Como x_a es igual a cero y y_b es casi nulo, se eliminarán los términos que las contienen; la línea de operación queda señalada por la ecuación:

$$\frac{x}{1-x} = \frac{4.3}{53.2} \left(\frac{y}{1-y} \right) = \frac{0.081 y}{1-y}$$

Los valores de H_{UG} dados en el Perry para sillas de montar de una pulgada y para los valores de G_{mx} y G_{my}

que tiene esta torre, nos señalan un HTUG = 1.05, igual al de la torre # 1.

VALORES DE LA LINEA DE OPERACION INTEGRACION PARA OBTENER Ntg

y	$1 - y$	x	$\frac{1}{(1-y)y}$	$\left[\frac{1}{(1-y)y}\right]_m$	Δy	Area
0.245	0.755	0.0258	5.4	5.62	0.025	0.1405
0.22	0.78	0.0223	5.85	6.07	0.02	0.1214
0.20	0.80	0.0198	6.3	6.55	0.02	0.131
0.18	0.82	0.0176	6.8	7.12	0.02	0.1424
0.16	0.84	0.0152	7.45	7.87	0.02	0.1574
0.14	0.86	0.013	8.3	8.87	0.02	0.1774
0.12	0.88	0.0109	9.45	10.23	0.02	0.2046
0.10	0.90	0.0089	11.1	12.35	0.02	0.247
0.08	0.92	0.0065	13.6	15.6	0.02	0.312
0.06	0.94	0.00515	17.7	21.8	0.02	0.436
0.04	0.96	0.0034	26	38.5	0.02	0.77
0.02	0.98	0.00165	51	76	0.01	0.76
0.01	0.99	0.00082	101	181	0.006	1.086
0.004	0.996	0.00032	251	625	0.003	1.875
0.001	0.999	0.00008	1000	1125	0.0002	0.225
0.0008	0.9992	0.000065	1250	1460	0.0002	0.292
0.0006	0.9994	0.000048	1670	2085	0.0002	0.417
0.0004	0.9996	0.000032	2500	3750	0.0002	0.75
0.0002	0.9998	0.000016	5000	7500	0.0001	0.75
0.0001	0.9999	0.000008	10000	55000	0.00009	4.95
0.00001	0.99999	0.0000008	100000			TOTAL..13.9451

$$\text{Altura} = 13.95 \times 1.05 = 14.7 \text{ ft} = 4.5 \text{ m}$$

Material de construcción: Acero inoxidable revestido con politetrafluoroetileno.

DISEÑO DE LA COMPRESORA.

La compresora se utilizará también como medio para eliminar el vapor de agua que forma parte de la humedad del gas que sale de la segunda torre de absorción.

Se usará un compresor de movimiento alterno. Tiene como finalidad introducir la mezcla gaseosa proveniente de la torre de absorción, al segundo destilador, a una presión de 35 atmósferas.

Selección de número de pasos:

La relación de compresión entre paso y paso debe estar entre los valores 2.5 y 6. Esta dada por la fórmula....

$$\sqrt[n]{\frac{P_b}{P_a}}, \text{ donde } n \text{ es el número de pasos.}$$

P_a = Presión de entrada = 1 atmósfera.

P_b = 35 atmósferas.

Para $n = 2$.

$\sqrt[2]{\frac{35}{1}} = 5.9$; esta cantidad está dentro del límite, por lo tanto, será un compresor de dos pasos.

Cálculo de la potencia requerida:

La potencia está dada por la fórmula:

$$HP = \frac{T_a}{520} \times \frac{0.0643}{N n} V_o (5.9^n - 1)$$

Donde n es la eficiencia mecánica; V_o es el volumen de gas que se va a comprimir. Este gas debe estar en condiciones std. a 60°F y una atmósfera absoluta.

$$\text{Cantidad de Gas} = 2680 \frac{\text{lb}}{\text{hr}} \times \frac{\text{lb mol}}{66.6 \text{ lb}} = 30.3 \frac{\text{lb mol}}{\text{hr}}$$

$$T_a = 150 + 460 = 610 \text{ } ^\circ\text{R}$$

A las condiciones std., una lb mol ocupa 378.7 ft³.

Para el cálculo de V_o sólo es necesario hacer la corrección por temperatura, puesto que el gas viene a 1 atm.

$$V_o = 30.3 \frac{\text{lb mol}}{\text{hr}} \left(\frac{520^\circ\text{R}}{610^\circ\text{R}} \right) \left(\frac{378.7 \text{ ft}^3}{\text{lb mol}} \right) \left(\frac{1 \text{ hr}}{60 \text{ min}} \right) =$$

$$= 161 \text{ ft}^3 \text{ std/min.}$$

$$N = \frac{k-1}{k} \quad k = \frac{C_p}{C_v} = 1.18$$

$$N = 0.18/1.18 = 0.152$$

n , se estima en 85% = eficiencia mecánica.

Potencia requerida para el primer paso:

$$\text{HP} = \frac{610}{520} \times \frac{0.0643}{0.152} \times \frac{161}{0.85} (5.9^{0.152} - 1) = 29.5 \text{ hp}$$

Cálculo de la temperatura de entrada al segundo pa-

so:

$$\frac{T'}{T_a} = \left(\frac{P'}{P_a} \right)^{1/N} = 1.31; T' = 610 \times 1.31 = 810^\circ\text{R} = 350^\circ\text{F}$$

Suponiendo un interenfriamiento de 185°F en cada pa-
so, se tiene que la temperatura de entrada al 2o. paso será:

$$T'' = 350 - 185 = 165^\circ\text{F} = 625^\circ\text{R}$$

Potencia requerida en el segundo paso:

$$\text{HP} = \frac{625}{520} \times \frac{0.0643}{0.152} \times \frac{161}{0.85} (1.31 - 1) = 29.8 \text{ hp}$$

Potencia requerida para los 2 pasos: 29.5+29.8=59.3

Temperatura de calentamiento en el 2o. paso:

$$\frac{T_b'}{T''} = \left(\frac{P_b}{P''} \right)^{1/N} \quad T_b' = 1.31 \times 625 = 840^\circ\text{R} = 380^\circ\text{F}$$

Temperatura de salida = 380 - 185 = 195°F

Eliminación de agua:

$$\text{Humedad de entrada} = 0.0901 \frac{\text{lb agua}}{\text{lb gas}}$$

Humedad de saturación después del primer paso:

$$P' = 5.9 \text{ atm.} = 86.8 \text{ psia.}$$

$$T'' = 165^{\circ}\text{F}; P_v \text{ a } 165^{\circ}\text{F} = 5.32 \text{ psia}$$

$$H'' = \frac{5.32}{86.8 - 5.32} \times \frac{18}{88.6} = 0.0133 \text{ lb agua/lb gas.}$$

Agua eliminada en el primer paso:

$$2680 \frac{\text{lb gas}}{\text{hr}} (0.0901 - 0.0133) \frac{\text{lb agua}}{\text{lb gas}} = 206 \frac{\text{lb agua}}{\text{hr}}$$

$$P_b = 5.9 \times 86.8 = 512 \text{ psia}$$

$$T_b = 195^{\circ}\text{F}; P_v \text{ a } 195^{\circ}\text{F} = 10.37 \text{ psia}$$

$$H_b = \frac{10.37}{512 - 10.37} \times \frac{18}{88.6} = 0.0042 \text{ lb agua/lb gas.}$$

Agua eliminada en el segundo paso:

$$2680 (0.0133 - 0.0042) = 24.4 \text{ lb agua/hr}$$

Cálculo del agua de enfriamiento:

Constantes críticas de CHClF_2 y C_2F_4 para calcular

los valores de Z_c .

$$\text{CHClF}_2: P_c = 48.7 \text{ atm.}; V_c = 168 \frac{\text{cm}^3}{\text{g mol}}; T_c = 369^{\circ}\text{K}$$

$$\text{C}_2\text{F}_4: P_c = 39 \text{ atm.}; V_c = 173 \frac{\text{cm}^3}{\text{g mol}}; T_c = 306.3^{\circ}\text{K}$$

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c};$$

$$\text{Para } \text{CHClF}_2: Z_c = \frac{48.7 \times 168}{82.06 \times 369} = 0.27$$

$$\text{Para } \text{C}_2\text{F}_4: Z_c = \frac{39 \times 173}{82.06 \times 306.3} = 0.27$$

Con estos valores de Z_c se ve que se puede utilizar la gráfica de la figura 145 del Hougen and Watson. Esta

gráfica nos indica la variación que sufre el C_p de estos gases con la presión y la temperatura.

Es necesario saber el valor del C_p' de estos gases, es decir, el valor antes mencionado en el estado ideal. Es posible calcular dicho valor por medio del método de las contribuciones de grupo, haciendo uso de los valores de la tabla 72 a la tabla 76 del libro mencionado líneas arriba. Los valores de C_p' para los gases mencionados pueden obtenerse a partir de las siguientes ecuaciones, obtenidas según el método señalado anteriormente.

Para CHClF_2 : (La temperatura debe estar en $^{\circ}\text{K}$).

$$C_p' = (8.65 + 17.53 \times 10^{-3} T - 0.25 \times 10^{-6} T^2) \frac{\text{BTU}}{15 \text{ mol } ^{\circ}\text{F}}$$

Para C_2F_4 :

$$C_p' = (12.08 + 12.72 \times 10^{-3} T + 8.09 \times 10^{-6} T^2) \frac{\text{BTU}}{15 \text{ mol } ^{\circ}\text{F}}$$

Tomando una temperatura media de gas de 180°F .

$$C_p' \text{ de } \text{CHClF}_2 = 14.84 ; C_p' \text{ de } \text{C}_2\text{F}_4 = 17.62$$

A 35 atmósferas y 180°F (355°K):

Para CHClF_2 : ($P_r = 0.72$; $T_r = 0.963$)

$$C_p - C_p' = 18 ; C_p = 32.84 \frac{\text{BTU}}{15 \text{ mol } ^{\circ}\text{F}} = 0.357 \frac{\text{BTU}}{15 ^{\circ}\text{F}}$$

Para C_2F_4 : ($P_r = 0.9$; $T_r = 1.16$)

$$C_p - C_p' = 5.2 ; C_p = 22.82 \frac{\text{BTU}}{15 \text{ mol } ^{\circ}\text{F}} = 0.228 \frac{\text{BTU}}{15 ^{\circ}\text{F}}$$

C_p de la mezcla a 180°F y 35 atm.:

$$C_p = 0.835 \times 0.357 + 0.228 \times 0.165 = 0.335 \frac{\text{BTU}}{15 ^{\circ}\text{F}}$$

A 5.9 atmósferas y 180°F :

Para CHClF_2 : ($T_r = 0.963$; $P_r = 0.121$)

$$C_p - C_p' = 1.1 ; C_p = 15.94 \frac{\text{BTU}}{\text{lb mol}^\circ\text{F}} = 0.184 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}^\circ\text{F}}$$

Para C_2F_4 : ($T_r = 1.16$; $P_r = 0.151$)

$$C_p - C_p' = 0.8 ; C_p = 18.42 \frac{\text{BTU}}{\text{lb mol}^\circ\text{F}} = 0.184 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}^\circ\text{F}}$$

C_p de la mezcla a 180°F y 5.9 atmósferas:

$$C_p = 0.835 \times 0.184 + 0.165 \times 0.184 = 0.184 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}^\circ\text{F}}$$

Se supuso un enfriamiento de 185°F en cada paso.

Calor en el primer paso:

$$Q = 2680 \times 0.184 \times 185 = 91500 \text{ BTU/hr}$$

Calor en el segundo paso:

$$Q = 2680 \times 0.335 \times 185 = 166000 \text{ BTU/hr}$$

$$\text{Calor total} = 91500 + 166000 = 257500 \text{ BTU/hr}$$

Suponiendo que el agua sale a 110°F , el agua de enfriamiento requerida es:

$$\text{Agua} = \frac{257500}{110 - 68} = 6130 \text{ lb/hr} = 2780 \text{ Kg/hr}$$

DISEÑO DEL CONDENSADOR COLOCADO ANTES DEL DESTILADOR # 2

Este aparato tiene como objeto condensar la mezcla gaseosa que proviene de la compresora, antes de introducirla al destilador, de lo contrario se elevaría grandemente el número de platos del mismo, teniendo en cuenta la pequeña cantidad de tetrafluoroetileno que se quiere destilar.

Se va a utilizar un condensador del tipo 1-2; es decir, el gas va a circular por la parte exterior de los tubos de enfriamiento. Esta parte va a ser de un paso, pero va a tener placas transversales y longitudinales a fin de lograr un contacto más prolongado entre los tubos y la mezcla gaseosa. El agua va a circular por el interior de los tubos, la cual va a ser de dos pasos.

Condiciones de entrada:

Presión: 35 atmósferas.

Temperatura de entrada: 195°F

Cantidad de gas: 30.3 lb mol/hr ; 2680 lb/hr

Cantidad de CHClF_2 : $30.3 \times 0.835 \times 86.46 = 2180 \frac{\text{lb}}{\text{hr}}$

Cantidad de $\text{C}_2\text{F}_4 = 500 \text{ lb/hr}$

Condiciones de salida:

Temperatura de agua: 105°F

Temperatura del condensado: 27°C

El proceso de condensación no será isotérmico. Condensará en primer lugar el CHClF_2 (porque el C_2F_4 se encuentra arriba de su temperatura crítica de 33.3°C), lo que ocasionará que cambie constantemente su presión parcial y por

consiguiente su temperatura de condensación. El cálculo se hará en varios pasos, según el siguiente cuadro.

$\frac{\% \text{mol}}{\text{CHClF}_2}$	$\frac{\% \text{mol}}{\text{C}_2\text{F}_4}$	Presión Parcial de CHClF_2	P. Parcial de C_2F_4	Temp. Cond. °C (°F)
0.835	0.165	27 atm.		65 (149)
0.55	0.45	19 "		50 (122)
0.34	0.66	15 "		40 (104)
0.07	0.93	11.5"	37 atm.	30 (86)
0.00	1.00		35 "	27 (81)

Cálculo del calor eliminado:

Sobrecalentamiento de la mezcla gaseosa:

$$2080 \frac{\text{lb}}{\text{hr}} \times 0.335 \frac{\text{BTU}}{\text{lb } ^\circ\text{F}} \times (195 - 149) = 41300 \text{ BTU/hr}$$

Condensación:

Primer paso de 65 a 50°C.

Libras de CHClF_2 condensadas:

$$30.3 (0.835 - 0.55) \times 86.46 = 750 \text{ lb/hr}$$

$$\text{Calor de condensación: } 750 [(74) \div 0.357 (149-122)] =$$

62700 BTU/hr.

Libras de CHClF_2 sin condensar: $2180 - 750 = 1430$

$$\text{Para enfriar el } \text{CHClF}_2: 1430 \times 0.357 (149-122) =$$

13800 BTU/hr.

$$\text{Para enfriar el } \text{C}_2\text{F}_4: 500 \times 0.228 (149 - 122) =$$

3080 BTU/hr.

Calor eliminado en el primer paso:

$$62700 \div 13800 \div 3080 = 79580 \text{ BTU/hr}$$

Segundo paso, de 50 a 40°C.

Libras de CHClF_2 condensadas:

$$30.3 (0.55 - 0.34) 86.46 = 550 \text{ lb}$$

Libras sin condensar: $1430 - 550 = 880 \text{ lb}$

$$\text{Calor de condensación: } 550 [0.357(122 - 104) + 79] = 46930 \text{ BTU/hr}$$

Para enfriar el CHClF_2 residual:

$$880 \times 0.357 (122 - 104) = 5660 \text{ BTU/hr}$$

Para enfriar el C_2F_4 : $500 \times 0.228 (122 - 104) = 2060 \frac{\text{BTU}}{\text{hr}}$

Calor eliminado en el segundo paso:

$$46390 + 5660 + 2060 = 54650 \text{ BTU/hr}$$

Tercer paso, de 40 a 30°C .

Libras de CHClF_2 condensadas:

$$30.3 (0.34 - 0.07) 86.46 = 710 \text{ lb/hr}$$

Libras sin condensar: $880 - 710 = 170 \text{ lb/hr}$

$$\text{Calor de condensación: } 710 [83 + 0.357(104 - 86)] = 63550 \text{ BTU/hr.}$$

Calor eliminado al CHClF_2 residual:

$$170 \times 0.357 (104 - 86) = 1100 \text{ BTU/hr}$$

Para enfriar el $\text{C}_2\text{F}_4 = 2060 \text{ BTU/hr}$

Calor eliminado en el tercer paso:

$$63550 + 1100 + 2060 = 66710 \text{ BTU/hr}$$

Cuarto paso, de 30 a 27°C

Condensación de CHClF_2 :

$$170 [0.357 (86 - 81) + 83] = 14404 \text{ BTU/hr}$$

Condensación de C_2F_4 :

$$500 [0.228 (86 - 81) + 13] = 7070 \text{ BTU/hr}$$

Calor eliminado en el cuarto paso:

$$14404 + 7070 = 21474 \text{ BTU/hr}$$

Calor total que es necesario eliminar para condensar la mezcla gaseosa: 263 700 BTU/hr.

Agua necesaria: $4130 \times 1 (105 - 41) = 263\ 700$ BTU/hr

Se va a utilizar una tubería de $\frac{3}{4}$ " de diámetro exterior, en arreglo triangular de una pulgada, 16 B W G.

El área de flujo es 0.302 pulg.²

Velocidad del agua:

$$4130 \frac{\text{lb}}{\text{hr}} \times \frac{1}{62.2} \frac{\text{ft}^3}{\text{lb}} \times \frac{1}{0.302 \text{ pulg.}^2} \times \frac{1 \text{ hr}}{3600 \text{ seg}} \times \frac{144 \text{ in}^2}{\text{ft}^2}$$

Velocidad = 8.8 ft/seg.

Con este valor, se lee el coeficiente de transmisión de calor para el agua en la gráfica de la pag. 835 del Kern, en la fig. 25.

$$h_{10} = 1650 \text{ BTU/hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$$

El coeficiente de transmisión de calor para vapores orgánicos que condensan está entre 200 - 300. Tomando un valor supuesto de 200:

$$U = \frac{h_{10} h_o}{h_{10} + h_o} = \frac{1650 \times 200}{1650 + 200} = 178 \text{ BTU/hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$\text{LMTD} = 62^\circ\text{F}$$

$$\text{Area} = \frac{Q}{U \Delta T} = \frac{263\ 700}{178 \times 62} = 24 \text{ ft}^2 = 2.23 \text{ m}^2$$

Longitud de los tubos, 5 ft. Circunferencia, 0.1963

Número de tubos:

$$\frac{24 \text{ ft}^2}{5 \text{ ft} \times 0.1963 \text{ ft}} = 24.5$$

Se debe disponer de un condensador de 30 tubos.

$$\text{Área real} = 30 \times 5 \times 0.1963 = 29.5 \text{ ft}^2 = 2.8 \text{ m}^2$$

DISEÑO DEL DESTILADOR # 2

Este destilador tiene como finalidad separar el tetrafluoroetileno de la mezcla clorodifluorometano - tetrafluoroetileno. La operación se realizará a una presión de 35 atmósferas.

En la gráfica adjunta se observan los valores de $1/T$ contra logaritmo de P (Presiones de vapor) para el CHClF_2 y C_2F_4 .

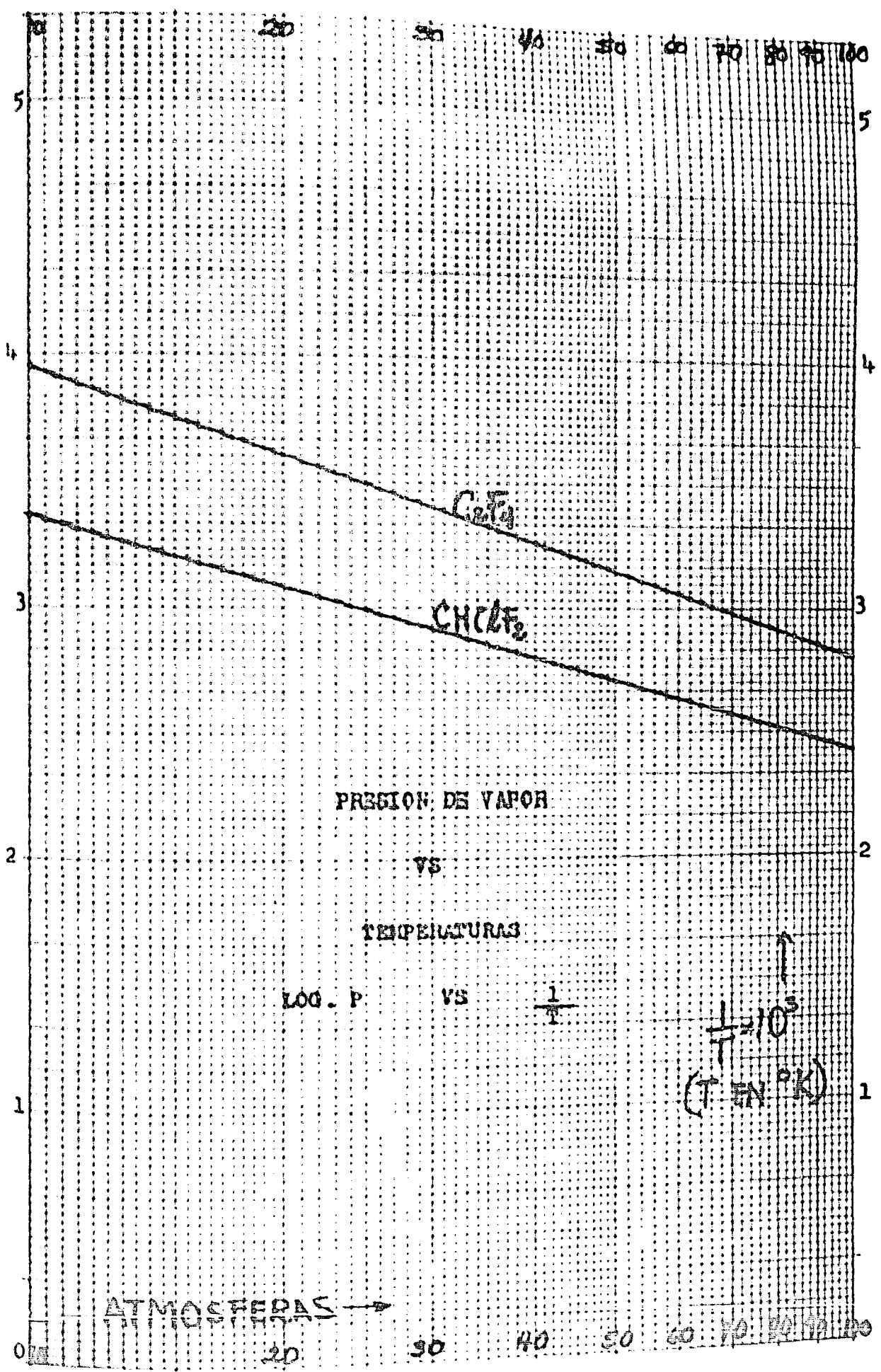
En la estimación de la curva de equilibrio se aplicará la ley de Raoult. En las ecuaciones siguientes, x representa la fracción mol de C_2F_4 en el líquido y y , la fracción mol del mismo componente en el vapor:

$$p_a(x) + p_b(1 - x) = 35$$

$$y = \frac{p_a(x)}{35}$$

VALORES DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA CHClF_2 - C_2F_4

Temperatura °C	x	y
30	0.93	0.98
35	0.771	0.915
40	0.66	0.85
45	0.525	0.75
50	0.445	0.7
55	0.346	0.593
60	0.253	0.487
65	0.157	0.332
70	0.114	0.262
75	0.0225	0.055



El líquido que entra al destilador tiene la siguiente composición:

$$\text{CHClF}_2 = 83.5\%$$

$$\text{C}_2\text{F}_4 = 16.5\%$$

Ecuación de la línea de alimentación:

$$y = -\frac{1-f}{f}(x) - \frac{xa}{f}$$

f es la fracción de alimentación que entra en forma de vapor. Como entra en forma de líquido, $f = 0$.

La ecuación es una recta y su pendiente es $-\frac{1-f}{f}$ para este caso la pendiente sera igual a ∞ , por consiguiente es una línea vertical.

La ecuación de la línea de operación es también la ecuación de una recta:

$y = \frac{R}{R+1}(x) + \frac{xb}{R+1}$; donde $\frac{xb}{R+1}$ es la intersección de la línea con el eje de las y , y R es el reflujo.

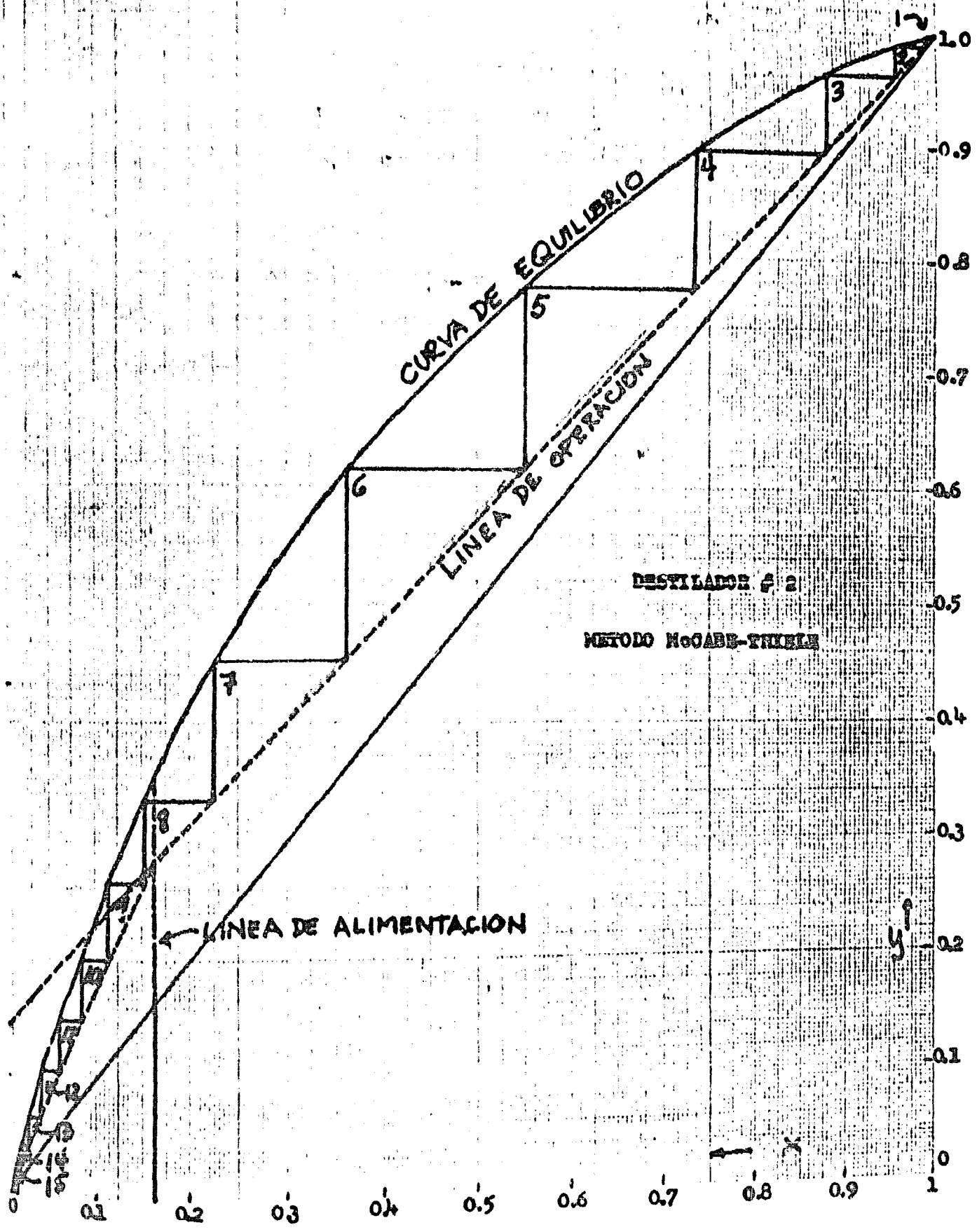
Cálculo del reflujo.

$$\text{Reflujo mínimo} = \frac{xb - y'}{y' - x'} = \frac{1 - 0.352}{0.352 - 0.165} = 3.46$$

$$\text{Reflujo real} = 6$$

$$\frac{xb}{R+1} = \frac{1}{6+1} = 0.143$$

En las condiciones anteriores, la torre de destilación constará de 15 platos y será alimentada por el plato número 8 contando de arriba hacia abajo.



LOS TANQUES DE POLIMERIZACION.

En estos tanques tiene lugar la polimerización de tetrafluoroetileno. Esta reacción es tremendamente violenta cuando se lleva a efecto en medio no acuoso; por eso, en la actualidad se practica en tal forma que el tetrafluoroetileno vaya mezclado con agua, en la cual no es soluble. La presión de trabajo debe ser tal que el C_2F_4 esté licuado. En esta forma tiene lugar, entre las gotitas de este compuesto, la misma reacción que si estuviera colocado completamente solo, es decir, liberando una gran cantidad de calor, con la diferencia que ahora el agua servirá para disipar el calor formado y que se ha determinado que está muy cerca de los 25 000 cal/g mol de monómero. Debido a la gran resistencia química de este compuesto no ha sido posible disolverlo para determinar con exactitud el grado de polimerización, aunque por lo general se considera que su peso molecular está cerca de 500 000.

Uno de los métodos más recientes de fabricación nos indica que los ingredientes de la reacción deben agregarse en la siguiente proporción:

100 partes de tetrafluoroetileno.

600 partes de agua.

0.3 partes de alcohol polivinílico.

0.1 partes de sulfonato de laurilo.

0.1 partes de isobutilazonitrilo.

La presión de trabajo inicial es de 35 atmósferas y decrece a medida que transcurre la reacción, cuando ya

el monómero ha alcanzado un cierto grado de polimerización, hasta cerca de 15 atmósferas. En estas condiciones, el tiempo de reacción está entre 2 - 3 hs.

El reactor debe ser agitado. La agitación ayuda a disipar eficientemente el calor de reacción y evita que se formen aglomeraciones de polímero. El agitador puede ser del tipo de pala ó ancla y la velocidad de agitación entre 80 - 100 rpm. A veces se usan reactores enchaquetados para controlar más efectivamente la temperatura de la reacción.

De los ingredientes de la reacción, el isobutilazonitrilo es el iniciador, el alcohol polivinílico es el agente de suspensión y el sulfonato de laurilo es un agente emulsificante; ayuda a mantener un tamaño uniforme de partícula, evita que unas gotitas se unan con otras.

Por último, los tanques pueden construirse de acero inoxidable con un espesor de pared de aproximadamente (1/4)".

La densidad del C_2F_4 se supondrá igual a la del agua; entonces, para obtener 1 tonelada al día de polímero es necesario introducir, suponiendo un rendimiento de 80%:

$$\frac{1000}{0.8} = 1250 \text{ litros de } C_2F_4$$

$$\text{Agua} = 6 \times 1250 = 7500 \text{ litros.}$$

$$\text{Capacidad total} = 8750 \text{ litros.}$$

Se efectuará el proceso en dos reactores de 4500 litros.

Supongamos que el diámetro de tanque es 2/3 de la

altura.

$$\frac{\pi}{4} \times \frac{4}{9} h^2 \times h = 4.5 \text{ m}^3$$

$$h = 2.34 \text{ m} ; D = 1.56 \text{ m}$$

BALANCE ECONOMICO EN LA FABRICACION DE POLITETRAFLUOROETILENO
CAPITAL FIJO

	PRECIO EN PESOS
a).- Costo de equipo instalado:	
1 Horno pirolítico de acero con recubrimiento interior de plata.....	80 000
1 Torre de absorción de acero recubierta de PTFE, de 4.5 m de alto.....	75 000
1 Torre igual a la anterior, de 3.5m.	67 000
1 Destilador de 15 platos, con condensación y calentamiento.....	305 000
1 Destilador de 8 platos.....	175 000
1 Compresora de 60 HP.....	30 000
1 Bomba de 4HP.....	3 000
1 Tanque de acero inoxidable de 1.5 m ³ , para almacenamiento a altas presiones	20 000
1 Condensador de 2 pasos (2.8m ² , acero inox.)	35 000
2 Reactores de 4.5 m ³ de acero inoxidable, con agitación.....	750 000
1 Reactor de 0.6 m ³ de acero inoxidable, con agitación.....	85 000
1 Reactor de 1m ³ de metal monel, agitado.	300 000
1 Reactor igual al anterior, de 2 m ³	360 000
1 Compresora pequeña de 1 paso y 20 HP...	10 000
	<u>TOTAL 2 295 000</u>
b).- Tubería (0.25a)	572 000
c).- Instrumentación (0.05a)	115 000
d).- Servicios auxiliares (vapor, electricidad, etc.). (0.25a)	572 000
e).- Líneas exteriores (0.02a)	46 000

f).- Terreno y construcciones (0.30 a)...	690 000
F).- TOTAL DE COSTOS DE LA PLANTA FISICA	4 290 000
g).- Ingeniería y acabado (0.25F)	1 070 000
h).- Contingencias (0.20 F).....	860 000
i).- Factor de tamaño (0.10 F).....	429 000
TOTAL DE CAPITAL FIJO	6 649 000

CAPITAL DE TRABAJO.

a).- Inventario de materias primas (2 meses)	1 710 000
b).- Materiales en proceso (1 mes)	1 950 000
c).- Disponible en caja (10% venta).....	195 000
d).- Creditos (1.5 meses de venta)	<u>2 920 000</u>

TOTAL 6 775 000

e).- Cuentas por pagar (1 mes de inventario)	855 000
--	---------

RESTA 5 920 000

SUMA DE CAPITAL TOTAL: 6 649 000 + 5 920 000

: 12 569 000

COSTOS DE PRODUCCION.

a).- Materia prima por mas	855 000
b).- Energía, vapor, agua, mano de obra, Super- visión, mantenimiento, Laboratorio, control, etc. (8% de materia prima).....	68 200
c).- Amortización (10% de activo fijo)	665 000
d).- Gastos de representación, administra- tivos, prestaciones (12% de ventas).....	<u>234 000</u>
TOTAL	1 822 200

ANALISIS DE GANANCIA Y RENTABILIDAD

Costo del producto: 375.00/KG (H.H.)

a).- Un mes de ventas.....	1 950 000
b).- Restando costos de producción	<u>1 822 200</u>
	127 800

	127 000
c).- Restando el 38% por impuestos...	<u>48 300</u>
GANANCIA NETA MENSUAL....	89 500
GANANCIA NETA ANUAL.....	1 075 000

Rentabilidad:

$$\frac{100 \times 1\,075\,000}{12\,569\,000} = 8$$

Esta rentabilidad es muy baja, por lo que debe subirse el precio del producto.

Si el precio del producto se sube a 80 pesos el Kg, la ganancia neta mensual es de \$159 800 y la anual de \$1 920 000, siendo entonces la rentabilidad de 16, la cual es aceptable.

CONCLUSIONES

Los fluoroplásticos no se fabrican en México. Por esto, si agregamos al costo que tienen estos productos en sus países de origen, los costos correspondientes a transportación, aranceles de importación, etc., nos encontramos con que los costos de estos materiales, puestos en México, son excesivamente altos. Los precios fluctúan entre los 9 y los 13 dólares por kilogramo, dependiendo esto de la forma en que se encuentre el material, ya sea en polvo, emulsión, etc., y del material mismo, ya que el politetrafluoroetileno es más caro que el polietileno-propileno fluorados y estos que el policlorotrifluoroetileno. Las importaciones anuales de estos productos ascendieron en 1965 a 27000 Kg, de los cuales un gran porcentaje fue PTFE, lo cual es un índice de la aceptación que tienen a pesar de sus precios casi prohibitivos. Puede afirmarse entonces, que si estos productos se fabricaran en México, tendrían una gran demanda, pues sus precios no serían tan elevados. La afirmación anterior sobre la demanda de estos productos se basa en sus cualidades, que los hacen insustituibles y necesarios en múltiples aplicaciones. Por su carácter altamente resistente térmica y químicamente, son ideales en la transportación de fluidos corrosivos, no sólo en equipo de proceso y tubería, sino en componentes auxiliares, como empaques, sellos, mangueras, filtros, equipos para laboratorio, etc. En polvo se utilizan en forma de sellante para las conexiones roscadas, eliminando, por sus resistencia química, los peligros de contaminación que presen-

tan otros sellantes.

Ha tenido amplia difusión en otros países, el empleo de PTFE mezclado con materiales de relleno, tales como asbesto (en empaques), fibra de vidrio o grafito (en anillos para pistón). Los materiales de relleno mejoran ciertas cualidades, aumentando su tiempo de utilidad y su ventaja sobre los materiales convencionales.

Aprovechando su bajo coeficiente de fricción, se ha empleado el PTFE en la fabricación de partes sometidas al frotamiento, o en otras cuya lubricación se dificulte, ya sea por el lugar en que se encuentren o porque trabajen a temperaturas bajo las cuales no es posible una lubricación normal.

Además de las propiedades mencionadas, se ha tenido en cuenta el carácter antiadherente del PTFE para fabricar u tensilios de cocina, charolas secadoras de resina ó de cocción en pastelería, en las cuales se facilita el despegado del producto obtenido, sin necesidad de raspar y de golpear, aumentando la vida de las mismas.

Para poder pegar la superficie de PTFE, es necesario tratarla previamente con una solución de sodio fundido, de esta manera se ha obtenido una cinta sellante de amplia difusión en otros países; de excelente resultado para evitar fugas en conexiones rosadas.

Las propiedades de estos compuestos son excelentes, muchas de ellas no igualadas por otro tipo de plásticos, enumerar sus aplicaciones sería largo. En México podrían utilizarse ampliamente si se encontraran a precios más accesibles.

BIBLIOGRAFIA.

- Vinyl and Related Compounds. CALVIN E SCHILDKNECHT
John Wiley and Sons Inc. 1952.
- Polymeric Materials. CHARLES C. WINDING, GORDON D.
HIATT. Mc Graw Hill Book Co. Inc. 1961.
- Chemical Engineer's Handbook. JOHN H. PERRY
3a. Edición. Mc Graw Hill Book Co. Inc. 1950.
- "Politetrafluoroetileno" W. E. HANDFORD : R. M.
JOYCE. Artículo de la revista: J. Am. Chem. Soc. 68, 2082
1946.
- Textbook of Polymer Chemistry. FRED W. BILLMEYER.
Interscience Publishers Inc. 1957.
- "Suspension Polimerization". JAMES M. CHURCH.
Artículo de la revista: Chemical Engineering 1-agosto
de 1966.
- Unit Operations of Chemical Engineering. McCABE and
SMITH. Mc Graw Hill Book Co. Inc. 1950
- Introduction to Polymer Chemistry. FRED W. BILLMEYER.
Interscience Publishers Inc, 1957.
- Fluorocarbons. MERRITT A. RUDNER.
Reinhold Publishing Corp. 1962
- Industrial Toxicology and Dermatology in the Production of
Plastics. K.E. HATTEN, R.L. ZIELHUIS, Elsevier Pub. 1964

Process Heat Transfer. DONALD Q. QUERN.
Mc Graw Hill Book Co. Inc. 1950

Chemical Process Principles. HUGEN and WATSON.
Tomo II, 2a. Edición. John Wiley and Sons Inc. 1959.

Encyclopedia of Chemical Technology.
2a. Edición 1963.

Polymers and Resins. BRACE GOLDING
D. Van Nostrand Co. 1959

Modern Pastics Encyclopedia, 1966.

Modern Plastics Encyclopedia, 1967.

Análisis Técnico-económico básico para toda inversión en una industria química nueva. TESIS por PATRICIO CASTILLO NIETO. 1960.

Ingeniería Química del diseño de Plantas Industriales. FRANK C. VILBRANDT y CHARLES E. DRYDEN. Editorial Brijalvo S.A. 1963.

Polymer Chemistry. JOHN K. STILLE
John Wiley and Sons Inc. 1962.

Chemical Abstracts.

Plásticos, Formulaci6n y Moldeo. HERBERT R. SIMONDS
y JAMES M. CHURCH. Editorial Continental S.A. 1964

"Química del fluor y sus derivados", serie de artículos de la revista Industrial Eng. Chemistry, Pag.292, 1947