

**DISEÑO DE UNA LINEA PARA LA PRODUCCION
DE UNA RESINA POLIESTER DE USO GENERAL**

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ciencias y Humanidades

Departamento de Ingeniería Química

**DISEÑO DE UNA LINEA PARA LA PRODUCCION
DE UNA RESINA POLIESTER DE USO GENERAL**

Lucas Mauricio Mejicanos Solórzano

**Trabajo de graduación presentado para optar al grado
de Licenciado en Ingeniería Química**



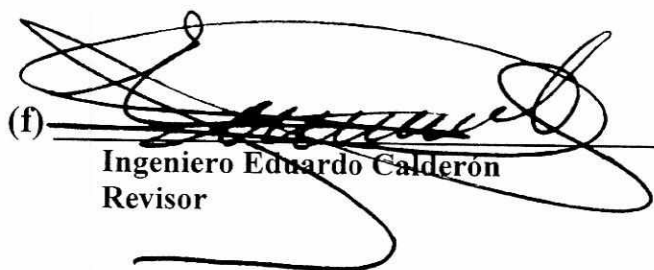
Guatemala

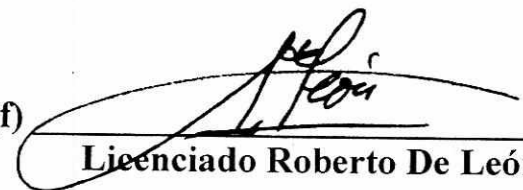
1,996

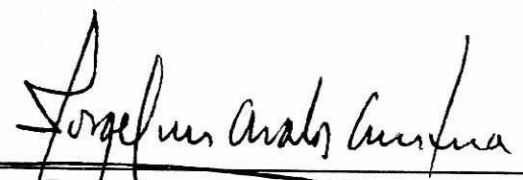
Vo. Bo. :

(f) 
Ing. Jorge Luis Avalos
Asesor

Tribunal:

(f) 
Ingeniero Eduardo Calderón
Revisor

(f) 
Licenciado Roberto De León

(f) 
Ingeniero Jorge Luis Avalos
Asesor

Fecha de aprobación: 7 de mayo de 1,996

Dedico este trabajo a Dios Padre y su creación.

INDICE

SECCION	TEMA	PAGINA
I.	INTRODUCCION	1
II.	ANTECEDENTES	2
	A. RESINAS POLIESTER INSATURADAS	6
	B. MATERIAS PRIMAS	9
	C. MANUFACTURA	20
	D. DETERMINACION DE LAS CARACTERISTICAS DE LAS RESINAS POLIESTER	27
III.	JUSTIFICACION	30
IV.	OBJETIVOS	31
V.	PROBLEMA A RESOLVER	32
VI.	METODOLOGIA	33
	A. METODOLOGIA DETALLADA	33
	B. MATERIALES	34
	C. REACTIVOS	35
VII.	RESULTADOS	39
	A. RESULTADOS DE LA EXPERIMENTACION	39
	B. CONDICIONES DE OPERACION	39
	C. CARACTERISTICAS DE LA RESINA SINTETIZADA	40
	D. DISEÑO DE EQUIPO	41
VIII.	DISCUSION	45
	A. CONDICIONES DE OPERACION	45
	B. DISEÑO DE EQUIPO	48
IX.	CONCLUSIONES	50
X.	RECOMENDACIONES	51
XI.	BILIOGRAFIA	52
XII.	APENDICE	54
	A. RESULTADOS BRUTOS DE LA EXPERIMENTACION.	54
	B. CALCULOS PARA EL DISEÑO DE EQUIPO	59
	C. FOTO DEL EQUIPO DE PLANTA PILOTO	75
	D. DIAGRAMA DEL EQUIPO DISEÑADO	76

I. INTRODUCCION

El trabajo que se desarrolló, proporciona el diseño de una línea para la síntesis de una resina poliéster ortoftálica estireneada de uso general. Esta es una resina de tipo termoestable cuyos componentes principales son un poliéster insaturado y un monómero con insaturación vinílica. Está formulada para el trabajo general de moldeado manual, utilizada por ejemplo para la construcción de lanchas o partes de automóviles.

Este diseño fue obtenido a través de la experimentación con condiciones de operación (atmósfera inerte, temperatura de cocción, vacío, velocidad de agitación, etc.) sugeridas en la literatura para la síntesis de resinas poliéster de este tipo. Se construyó una planta piloto para poder llevar a cabo la síntesis en forma experimental. La formulación a sintetizar se tomó de una patente (2), siendo las materias primas anhídrido maléico (ácido insaturado), anhídrido ortoftálico, (ácido saturado), propilenglicol y monómero de estireno. Para el proceso de curado se utilizó hidroquinona como inhibidor, octoato de cobalto como acelerador y metiletilcetona como catalizador.

Como resultado, se obtuvieron las condiciones de operación, para determinar el equipo que se requerirá para montar la línea de producción a un nivel industrial de la resina propuesta y de otros tipos en el futuro. Este diseño se llevará a cabo tomando en cuenta alternativas de equipo disponible en la planta y se proporcionan los datos necesarios para construir o comprar el equipo que haga falta.

II. ANTECEDENTES

Las resinas sobre la base de su comportamiento ante el calor, se subdividen en dos grupos:

Las resinas termofijas o termoestables. Estas se endurecen cuando son sometidas al calor y no se reblandecerán con un calentamiento ulterior, es decir, este endurecimiento es irreversible.

Las resinas termoplásticas. Estas se hacen flexibles con el calor y se endurecen cuando se enfrían; este efecto es reversible, lo cual significa que puede repetirse varias veces, siempre y cuando el calor que se aplique no sea tan elevado que cause descomposición química.

En el proceso de moldeo de las resinas termoplásticas, se calientan hasta la fusión y una vez que alcanzan la fase líquida se inyectan en los moldes. Al enfriarse, se solidifican y entonces el producto formado se separa de los moldes. En el caso de las resinas termofijas o termoestables, éstas se colocan directamente en los moldes a la temperatura ambiente. En presencia de un agente catalizador y un agente acelerador, sufren una reacción química llamada "polimerización" o "curado". Esta reacción es de naturaleza exotérmica, por lo que produce una elevación de temperatura en la pieza moldeada. Los catalizadores y aceleradores que se usan para este tipo de moldeo, tienen por objeto iniciar y acelerar respectivamente la reacción de "polimerización" de la resina.

En el siguiente cuadro se pueden observar las distintas resinas termofijas y termoplásticas:

RESINAS TERMOFIJAS (thermosets)		
RESINA	CARACTERISTICAS	APLICACIONES
POLIESTER	La más versátil y la más utilizada de todas las resinas termofijas. Buenas propiedades eléctricas y mecánicas y buen grado de resistencia química, especialmente a los ácidos.	Utilizadas en los siguientes campos: construcción de lanchas, yates, reparación de carrocerías automotrices, fabricación de celosías, cimbras, tuberías, ductos, muebles, partes de enseres domésticos interiores y exteriores.
EPOXICA	Excelentes propiedades mecánicas, estabilidad dimensional. Resistencia química, especialmente a los álcalis. Baja absorción de agua, autoextinguible, buena adhesión a otros materiales, poca contracción durante el curado. Buena resistencia a la abrasión.	Utensilios plásticos (moldes), aplicaciones en el campo eléctrico y en la electrónica en el recubrimiento de conexiones y equipo. Componentes de naves aéreas y proyectiles, adhesivos, tuberías y equipo de almacenamiento.
FENOLICAS	Buena resistencia a los ácidos, buenas propiedades eléctricas, excepto resistencia al arco eléctrico. Gran resistencia al calor.	Laminados eléctricos de alta presión, paneles de circuitos impresos, partes de transmisiones, aplicaciones a altas temperaturas. Recubrimiento de instrumentos eléctricos cercanos a quemadores de gas natural.
SILICONAS	Alta resistencia al calor 510 C, poca absorción de agua,	Construcción de barreras de temperatura en aviones de

	excelentes propiedades dieléctricas. Excelente resistencia al arco eléctrico.	propulsión. Fabricación de equipos electrónicos.
ACRILICA	Resistencia a la intemperie. Excelente brillo en el acabado.	Fabricación de láminas translúcidas y transparentes para edificios.
MELAMINA	Buena resistencia al calor; gran resistencia al impacto.	Fabricación de aparatos eléctricos y cubiertas de mesas.
DIALIL-FTALATO (DAP)	Buenos valores aislantes en atmósferas susceptibles al arco eléctrico.	Fabricación de partes de ignición. Aislamientos de conectores, partes de carbones para motores eléctricos.

RESINAS TERMOPLASTICAS -thermoplastics-		
RESINA	CARACTERISTICAS	APLICACIONES
POLIESTIRENO	Bajo costo, grado moderado de distorsión al calor 104°C, buena estabilidad dimensional. Buena rigidez y resistencia al impacto.	Fabricación de grandes secciones en moldes por inyección, construcción y reparación de partes automotrices.
POLYAMIDAS (NYLON)	Alto grado de distorsión al calor (258°C), baja absorción de agua, poca elongación, buena resistencia al impacto, buena tensión y resistencia a la flexión.	Fabricación de engranajes autolubricados.
POLYCARBONATO S	Autoextinguibles, gran resistencia dieléctrica, elevado grado de resistencia y rigidez.	Fabricación de componentes eléctricos de alta resistencia.
ESTIRENO ACRILONITRILO	Buena resistencia a los solventes orgánicos, larga duración y buena apariencia.	Construcción de caja para baterías.
FLUOROCARBONADOS (TEFLON)	Alto grado de resistencia a la distorsión causada por elevadas temperaturas (260°C), autolubricado.	Fabricación de empaques, componentes de encapsulados electrónicos, bushing.

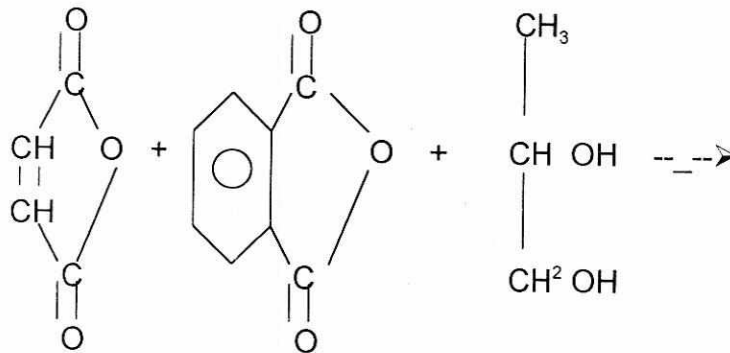
A. RESINAS POLIESTER INSATURADAS

Son resinas termofijas o termoestables que contienen dos componentes mayores:

1) Un poliéster insaturado, formado por la policondensación (es cualquier reacción en la cual dos moléculas pequeñas se unen para formar otra más grande, la cual se lleva a cabo con una alta conversión)(10) de ácidos dibásicos y polioles. La insaturación etilénica existe en el componente ácido o en el poliol, y 2) un monómero, como el estireno con insaturación vinílica.

Teóricamente, cualquier poliácido podría utilizarse en la fabricación de la resina poliéster. Desde el punto de vista de producción, sólo hay algunos que dan las características requeridas a la resina poliéster.

Como se mencionó anteriormente, un poliéster se prepara por la transesterificación de ácidos dibásicos y polioles. Por ejemplo un poliéster típico es el ftalato maleato de propileno, el que se obtendrá a partir de la siguiente reacción:



anhídrido maléico anhídrido ortoftálico propilenglicol

Teniendo esto, el grado de esterificación n , se determina dividiendo la masa molecular promedio (gramos/mol), entre la masa de la muestra (gramos). (5)

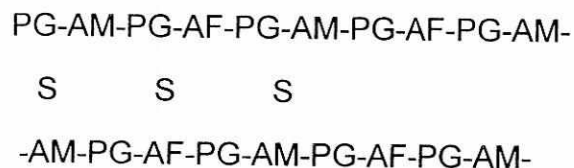
Para tener más claro este concepto se presenta el siguiente ejemplo:

Se sintetiza el ftalato maleato de propileno utilizando para la reacción:

- 1 mol de anhídrido maléico (Masa molecular= 98.06 g/mol)
- 1 mol de anhídrido ortoftálico (Masa molecular= 148.11 g/mol)
- 2 moles de propilenglicol (Masa molecular= 76.09 g/mol * 2)

lo cual hace que la masa de la muestra sea de 398.35 g Si el número de ácido= 45(+5) y el número de hidroxilo= 35(+5) se obtiene una masa molecular promedio = 1402.5, dando como resultado un $n = (1402.5/398.35) = 3.52$ lo cual es aproximadamente igual a 4.

Si el poliéster descrito se inhibe y mezcla bien con 25-35% de estireno (S) resultará un líquido de baja viscosidad, 0.5-2.5 Pa*s (500-2500 centipoises) a 25°C. Por catálisis con un peróxido adecuado, se forman enlaces transversales entre la insaturación vinílica del estireno y el doble enlace del poliéster por un mecanismo de radical libre. Se forma un polímero rígido tridimensional, que se representa parcialmente en forma sintética según la referencia (6) como:



Donde S = Estireno.

B. MATERIAS PRIMAS

Los componentes mayores de las resinas poliéster son de tres clases: ácidos dibásicos, glicoles y monómeros. Entre los componentes menores se encuentran los inhibidores, catalizadores, aceleradores, rellenos y estabilizadores a la luz.

COMPONENTES MAYORES

Acidos Insaturados: Un ingrediente necesario en las resinas poliéster comerciales, es un ácido o un anhídrido insaturados. El anhídrido maléico se usa extensamente. En el curso de la reacción, se forma una buena porción de fumarato. La conversión nunca, o raramente, es completa. Desde el punto de vista económico, se prefiere el anhídrido maléico por la pérdida de un solo mol de agua por mol de anhídrido usado, a diferencia del ácido fumárico o el ácido maléico que hacen el proceso más costoso. La velocidad de curado se afecta adversamente por la presencia de una cantidad apreciable de maleato. El anhídrido maléico que se consigue en el mercado, generalmente es de mayor calidad que el ácido fumárico.

El color es un factor muy importante en las resinas poliéster, por ello es necesario evitar las impurezas en la materia prima. Siempre deben usarse materias primas de **grado poliéster** para conseguir una producción uniforme.

El maleato o el fumarato es la fuente de insaturación combinable con los grupos vinílicos del monómero para formar el producto con enlaces transversales. Es frecuente describir una resina de poliéster como un producto con cierto grado de reactividad. Esta reactividad, guarda relación directa con el porcentaje de maleato o fumarato presente en el poliéster. Una **resina de poliéster de alta reactividad contiene más de 50 por 100 de ácido maleico o**

fumárico en relación molar. Este tipo de resina de poliéster se usa en aplicaciones de premezcla y preforma, en donde se necesitan ciclos de curado rápidos. Un **producto de reactividad media** se usa para aplicaciones de moldeo en que no se precisa gran velocidad. Este tipo de resina de poliéster, da un **producto menos frágil que el tipo de alta reactividad.** Estas resinas, se utilizan en operaciones de vaciado. Una **resina de baja reactividad, contiene 30-40 moles por 100 de ácido insaturado.** Este producto, encuentra aplicación en el campo de curado a baja temperatura. La colocación manual de capas, usada principalmente en la fabricación de botes, implica el curado de grandes cascos a temperatura ambiente. Las resinas altamente reactivas, desprenden demasiado calor durante el curado y originan agrietamiento en el casco. Si la reactividad es demasiado baja, el tiempo de curado resulta demasiado largo y el tipo final de resina de poliéster contiene menos insaturación. Estas resinas, se clasifican como resinas flexibles. (6). Según la literatura (3) el anhídrido maléico imparte las siguientes cualidades a la resina:

- Costo = bajo
- Reactividad = excelente
- Resistencia a los rayos ultravioleta (U.V.) = buena
- Resistencia a los rayos infrarrojos = buena
- Esfuerzo por tensión = alto
- Módulo de elasticidad = alto
- Elongación = baja
- Dureza = alta
- Absorción de agua = baja

- Resistencia a la sal = excelente
- Resistencia a los sulfatos = excelente
- Curado al aire = escaso

Acidos saturados: En éstos, un ácido de uso común es el anhídrido ortoftálico. La presencia de este ácido en el poliéster da más resistencia a la resina. Hoy se puede adquirir ácido isoftálico, que tiene ventajas sobre el ácido o-ftáltico. Las resinas poliéster bien formuladas, en las que se usa el ácido isoftálico, tienen propiedades en los laminados que se acercan a las de los laminados de resinas epoxi. La adherencia superior al vidrio, con las resinas que contienen ácido isoftálico, es causa de mejores propiedades.

La ventaja del anhídrido ftálico sobre el ácido isoftálico es la misma que la del anhídrido maléico sobre el ácido fumárico.

Esto es, pérdida de un mol de agua en vez de dos por mol de ácido. Por consiguiente menor rendimiento por partida. (5).

De acuerdo a la literatura (3), el anhídrido ftálico imparte las siguientes cualidades a la resina:

- Costo = bajo
- Reactividad = buena
- Resistencia a los rayos U.V. = buena
- Resistencia a los rayos infrarrojos = escasa
- Esfuerzo por tensión = mediano
- Módulo de flexibilidad = alto
- Elongación = baja
- Dureza = mediana

- Absorción de agua = baja
- Resistencia a la sal = buena
- Resistencia a los sulfatos = buena
- Curado al aire = pobre

Poliolios: Los glicoles de uso general en la producción de resinas poliéster, son propilenglicol, dipropilenglicol y dietilenglicol. También se usa en cierta medida el etilenglicol, pues da rigidez al poliéster, pero un poliéster con etilenglicol tiene limitada compatibilidad con el estireno. Este glicol ayuda a formar resinas cristalinas. El dietilenglicol se utiliza para dar flexibilidad. Este glicol actúa bien en unión con el propilenglicol. Las propiedades de la resina poliéster, son similares a las de los productos a base de dipropilenglicol.

El propilenglicol, se encuentra en la mayoría de las resinas de poliéster comerciales. El glicol presenta problemas en la fabricación del poliéster, a causa de su punto de ebullición relativamente bajo (187-188°C). El costo y las propiedades físicas de las resinas que contienen propilenglicol hacen que éste sea uno de los glicoles más deseables para este uso. El dipropilenglicol se utiliza para conseguir una mayor flexibilidad que el que se consigue con el dietilenglicol.(5).

Según la literatura (3) el propilenglicol le imparte las siguientes cualidades a la resina:

- Costo = bajo
- Reactividad = buena
- Resistencia a los U.V.= buena
- Resistencia a los infrarrojos = buena
- Esfuerzo por tensión = alto

- Módulo de flexibilidad = alto
- Elongación = baja
- Dureza = alta
- Absorción de agua = baja
- Resistencia a la sal = excelente
- Resistencia a los sulfatos = excelente
- Propiedades de curado al aire = escasa

Según la misma referencia, el dietilenglicol imparte las siguientes cualidades a la resina:

- Costo = bajo
- Reactividad = buena
- Resistencia a los U.V. = pobre
- Resistencia a los infrarrojos = pobre
- Esfuerzo por tensión = mediano
- Módulo de flexibilidad = mediano
- Elongación = mediana
- Dureza = mediana
- Absorción de agua = mediana
- Resistencia a la sal = buena
- Resistencia a los sulfatos = buena
- Propiedades de curado al aire = pobre

Monómero: El monómero más usado en las resinas de poliéster es el estireno. Su bajo costo y su gran pureza lo hacen deseable para esta finalidad. Tiene baja toxicidad, olor no molesto y alto punto de inflamación. Existe

también el viniltolueno (meta y para) el cual tiene un costo más alto que el estireno, punto de ebullición más alto y su presión de vapor más baja. El alto punto de ebullición permite ciclos de curado más rápidos a altas temperaturas. La presión de vapor más baja significa menor pérdida de material por evaporación. Estas resinas son de menor calidad que las que utilizan estireno.(6)

Según la literatura (3), el monómero de estireno imparte las siguientes características a la resina:

- Costo = bajo
- Reactividad = buena
- Resistencia a los U.V. = pobre
- Resistencia a los infrarrojos = pobre
- Esfuerzo por tensión = alto
- Módulo de flexibilidad = alto
- Elongación = baja
- Dureza = media
- Absorción de agua = baja
- Resistencia a la sal = alta
- Resistencia a los sulfatos = alta
- Propiedades de curado al aire = pobre

COMPONENTES MENORES

Inhibidores: El inhibidor ideal para una resina de poliéster

sería el que tuviera las siguientes propiedades:

- Ser fácilmente soluble en el poliéster o en el monómero y en la resina de poliéster resultante.

- Impedir la gelificación durante el proceso de adelgazamiento.
- Impedir la gelificación durante años, cuando se guarda la resina a temperaturas hasta de 37.8°C.
- Procurar adecuada estabilidad después de la catalización a temperaturas hasta de 37.8°C.
- Permitir la gelificación y el curado rápidos a temperaturas elevadas, después de la catalización.
- No aumentar el color del producto curado.
- Impedir que se alteren las propiedades de la resina como gel y la viscosidad por envejecimiento.

Existen dos clases: compuestos fenólicos y sales de amonio cuaternario. Algunos fenoles dihidroxilados, como la hidroquinona y el ter-buticatecol son excelentes inhibidores y casi satisfacen los requisitos mencionados para un inhibidor ideal.(6).

Catalizadores: El catalizador, es el que inicia la reacción conocida como " polimerización " o "curado" de la resina. El peróxido de benzoílo es el peróxido más usado como catalizador para resinas de poliéster. La vida en un tanque (estabilidad en estado catalizado) es larga en la mayoría de las resinas. Un curado rápido, se hace posible a temperaturas elevadas. Este catalizador, se usa casi exclusivamente en aplicaciones para moldeo con resinas de premezcla y preforma. El peróxido de metil etil cetona, se usa para la mayoría de las resinas de curado a baja temperatura o a la temperatura atmosférica. El catalizador, es afectado por la cantidad y el tipo de inhibidor, la funcionabilidad del poliéster, el tipo y contenido de monómero y la temperatura del curado. La descomposición de los peróxidos, sirve como una base de clasificación. Como recomendación sobresaliente, es importante advertir que no se deberá, en ningún caso, mezclar el catalizador y acelerador directamente, porque forman una mezcla explosiva. Además de que deberán de ser almacenados en forma separada, en sus envases originales, evitando lugares calurosos que sobrepasen la temperatura de 32°C. para evitar su descomposición prematura y violenta. (6).

Aceleradores: Los aceleradores o promotores, son los que activan la acción de los catalizadores utilizados en la resina, permitiendo que se reduzca el tiempo de gelado y curado.

Los aceleradores más comunmente usados con la resina poliéster, son el Naftenato de Cobalto y el Octoato de Cobalto, que son de color rojizo o violeta oscuro, respectivamente. Ambos imparten coloraciones a los laminados no pigmentados, sobre todo si se usan en exceso. El acelerador, debe mezclarse perfectamente con la resina

y con bastante anticipación al empleo de ésta, pues nunca deberá agregarse simultáneamente con el catalizador, porque como ya se ha advertido, juntos forman una mezcla explosiva y sólo pueden ser combinados en el seno de la resina. Frecuentemente, la gelificación en un sistema de resina de poliéster catalizado, en particular en los ciclos de curado a baja temperatura, no va seguida de un curado rápido. En estas situaciones, se usa un acelerador como la sal ferrosa del maleato ácido de etilenoglicol, el cloruro estano y el naftenato de cobalto. Este se usa comúnmente en sistemas de temperatura baja.

(6).

Rellenos: Existen otras sustancias que son utilizadas para dar las propiedades y apariencia deseada a la resina y pueden ser:

- Pigmentos
- Agentes tixotrópicos
- Refuerzos.

(6)

Con todo lo anteriormente expuesto, se pueden obtener distintos tipos de resinas, las cuales varían por sus características y resistencias ante ciertos factores. En el siguiente cuadro se tiene una clasificación:

TIPO POLIESTER	CARACTERISTICAS	APLICACIONES MAS COMUNES
USO GENERAL	Este tipo de poliéster (ortoftálica) ha sido formulado para el trabajo general de moldeado manual y sus características permiten resultados satisfactorios en una gran mayoría de casos.	Construcción de lanchas, casetas, carrocerías, tanques, charolas, muebles y artículos decorativos.
FLEXIBLE Y SEMI-RIGIDA	Resina espesa (ortoftálica) con buena resistencia al impacto, alto grado de resistencia a la flexión; bajo módulo de flexión (poca rigidez). Propiedades resistentes (absorción de golpes).	Construcción de cascos de seguridad, cubiertas de vibradores y máquinas, encapsulado de partes electrónicas: gel coats, mezclas para parches y remiendos.
RESISTENTES AL INTEMPERISMO Y A LA LUZ SOLAR	Resistencia a los cambios ambientales y a la degradación causada por los rayos U.V. Estas mismas características pueden darse a la resina de uso general mediante la adición de absorbentes de los rayos U.V. de la luz solar.	Construcción de paneles estructurales, láminas, tragaluces, domos.
RESISTENCIA QUIMICA	A este grupo corresponde el tipo de poliéster bisfenólica, que posee una gran resistencia química. Resiste de manera excelente a los ácidos y aceptablemente a los álcalis. También son muy comunes las resinas de tipo isoftálico y las resinas del ácido HET.	Aplicaciones generales para el control de la corrosión, tales como tuberías, tanques, ductos, campanas, cubiertas de extractores, rejillas y chimeneas.
RETARDANTE DEL FUEGO Y AUTO	Una resina con retardante arderá lentamente y además	Manufactura de láminas translúcidas, paneles

EXTINGUIBLE	podrá ser autoextinguible, es decir, se apagará por sí sola, al retirar la flama o causa de la ignición. Esta característica se logra a base de ceras cloradas combinadas con trióxido de antimonio como activador, o molecularmente con el ácido HET.	interiores, casas de plástico reforzado, componentes eléctricos, tanque para combustibles.
RESISTENTES AL CALOR	Una resina poliéster normal puede soportar una temperatura continua hasta de 260°C Si se cambia el monómero de estireno por uno de cianurato de trialilo, puede lograrse una resistencia temporal hasta de 480°C.	Construcción de secciones de aeronaves y aplicaciones industriales especiales.
RESINA DEL ACIDO HET (ácido hexacloro endometilen-tetrahidroftá-lico)	Es una de las resinas más recientes en los Estados Unidos y se ha hecho muy popular porque tiene propiedades físicas muy similares a la resina poliéster de uso general, pero sus resistencias al fuego y al intemperismo son superiores a las obtenidas en otras resinas mediante aditivos.	Cualquier aplicación en la que las características de retardancia al fuego sean críticas.

C. MANUFACTURA

La síntesis de resinas poliéster se realiza llevando a cabo una reacción de polimerización. Esta reacción, se da entre los ácidos saturados, ácidos insaturados, hidróxilos y monómeros. Procesos sugeridos con sus respectivas condiciones de reacción, se presentan a continuación:

Proceso 1:

- Colocar los donadores de hidróxilo.
- Calentar a 93.3°C (200°F).
- Adicionar los ácidos saturados, carboxílicos o anhídridos.
- Calentar a 204°C (400°F).
- Mezclar lentamente bajo la acción del gas inerte.
- Al estar en cocimiento los 2 materiales el agua y los productos de desecho, serán succionados por el vacío ayudados por un azeótropo (xilol).
- Cuando se alcanza un número de ácido determinado, se adicionan los ácidos insaturados o los anhídridos, y se continúa con el cocimiento con gas inerte, agitación y vacío. Normalmente el tiempo de cocimiento, es alrededor de 4 hrs. a una temperatura de 204.4°C (400°F).
- El cocimiento es detenido, cuando el No. de ácido está entre el rango de 12-20. Esto indica que se alcanzó la masa molecular requerida.
- Se adiciona carbonato de etileno, para darle terminación a la cadena mezclando durante 15 min.

- Luego se enfría a 61.3°C (120°F) y es mezclado el poliéster con el monómero en otro tanque. Aquí puede ser adicionado el inhibidor junto con el monómero. Pueden adicionarse otros reactivos. (3).

Proceso 2:

- Llenar un matraz de 5 litros con 4500 g. de materia. Adjuntar al matraz la paleta de agitación, tubería de purga con gas inerte, termómetro y columna de vapor con serpentines de condensación, dispuestos de de manera que el condensado no vuelva al matraz.
- Purgar el sistema con gas inerte. Se mantiene presión positiva durante la operación (CO_2 o NO_2).
- Se funden los componentes (calentar).
- Se pone en marcha el agitador.
- A 100°C aproximadamente, se interrumpe el ciclo de cocción para que se inicie la reacción exotérmica, cuando se rompen los anillos del anhídrido. Esto se obvia si no hay anhídridos.
- Luego de esto, (al terminar la reacción exotérmica) se calienta hasta unos 200°C y se continúa la reacción hasta llegar al número de ácido requerido. Para esto se recomienda que:
 - a) Se introduzca gas inerte en el fondo del matraz, para poder eliminar el agua y el exceso de glicol.
 - b) Debe utilizarse vacío en las últimas etapas, para acelerar la reducción del número de ácido y dar la viscosidad

adecuada.

c) Utilizar xileno o tolueno como agente azeotrópico para separar el agua. Al alcanzar el número de ácido requerido este deberá ser eliminado por introducción de gas inerte.

- Debe utilizarse un adelgazamiento inverso: Poliéster enfriado a 15°C, se bombea en el estireno inhibido, caliente o frío y se mezcla en otro tanque. (1).

Proceso 3:

Dentro de los tipos de resinas que existen, se encuentran las llamadas resinas alquídicas, las cuales modernamente, fueron definidas por Kraft, Januse y Sughrue, como "el producto de la reacción entre un ácido polibásico, un alcohol polifuncional y un ácido monofuncional". Bajo la anterior definición, quedan clasificadas como subclase del sistema patrón, resinas poliéster, las que son productos poliméricos preparados por esterificación de un alcohol polihidroxílico y un ácido polibásico. La preparación de una resina alquídica conlleva 2 etapas:

- a) la alcoholólisis: Reacción del aceite (triglicérido) y el polialcohol para formar el monoglicérido.
- b) esterificación: Reacción del monoglicérido y el poliácido para formar resina alquídica y agua.

De estas dos etapas, nos interesa la etapa de esterificación, la cual puede llevarse a cabo por dos métodos:

- a) El proceso de esterificación directa, llamado "cocinado por fusión" y
- b) El proceso de esterificación por solvente, denominado "esterificación azeotrópica" o "cocinado azeotrópico", diferenciándose fundamentalmente por

la forma en que se remueve el agua de esterificación.

En el proceso de fusión, se usa gas inerte para la eliminación de agua. El gas utilizado, puede ser dióxido de carbono, nitrógeno u otro gas libre de oxígeno que resulte económico. Este gas es burbujeado a través de la mezcla reaccionante, por medio de un anillo difusor situado abajo del agitador, de tal forma que el agua de esterificación sale del reactor junto con el gas inerte de salida.

A lo anterior se suma que el gas inerte, proporciona un medio conveniente para impedir el contacto de la mezcla reaccionante caliente con el oxígeno del aire, lo que oscurece la resina.

El cocinado azeotrópico, para extraer el agua de esterificación, hace uso de un solvente, usualmente xileno, en una proporción de 5 a 10% en volumen, de los reactivos alimentados al reactor. El solvente actúa como un arrastrador para el agua de esterificación, ya que ambos son evaporados de la mezcla, condensados y recolectados posteriormente en un decantador, en donde, debido a que son casi totalmente inmiscibles, se forman dos fases, quedando al fondo el agua por su mayor densidad relativa, facilitando así su extracción. En tanto el xileno, es agregado al reactor para continuar su labor extractiva.

En este proceso, los vapores del solvente forman un medio adecuado para prevenir el contacto de la mezcla con el aire. Sin embargo, se toma la precaución adicional de burbujear pequeñas cantidades de gas inerte, a fin de asegurar que no haya oscurecimiento de la resina.

Comparando ambos métodos, el cocinado azeotrópico proporciona rendimientos más elevados, estructura polimérica más uniforme, procesamiento más rápido y costos más bajos que con el uso de gas inerte y mayor limpieza en el

equipo de procesamiento. Así mismo, ayuda a mantener al anhídrido ftálico en solución, mientras que en el cocinado por fusión, el anhídrido ftálico cubre la parte alta del reactor y el sistema de condensación, ya que sublima a las temperaturas típicas de esterificación.

Las principales desventajas del método azeotrópico son: requiere energía adicional, para mantener el sistema de reflujo de agua de enfriamiento en el sistema de condensación. La extracción del xileno al final de la operación, puede aumentar los costos.

Existen factores que deben ser controlados para que se lleve a cabo con éxito la operación, estos son:

1. Las cantidades de reactivos que deben utilizarse como mínimo, son las estequiométricas para llevar a cabo la reacción. Si se adicionan cantidades en exceso, debe hacerse de manera que promuevan una reacción con un mayor rendimiento y no que modifiquen ningún tipo de característica de la resina como producto final.
2. La velocidad de agitación. Por agitación inadecuada, puede suceder que ciertos ingredientes sólidos se depositen y se carbonicen al entrar en contacto con la superficie de intercambio de calor. Por el contrario, una adecuada agitación, mantiene los sólidos suspendidos hasta que se fundan o diluyan en la mezcla reaccionante. La agitación se lleva a cabo por elementos mecánicos (turbinas, hélices, paletas) y/o dispositivos dispersantes, e.g., burbujeo de gas inerte. La agitación de tipo mecánico, debe llevarse a cabo por una hélice (si es el caso) con un diámetro óptimo de $1/3$ del diámetro del reactor, debiendo localizarse en el tercio o cuarto inferior del mismo, ajustado a una velocidad

de 3.04 m/s (10 pie/s).

3. Existe lo que se llama la agitación dispersante, la cual utiliza nitrógeno o dióxido de carbono. Los dos dan idénticos resultados. Su efectividad depende de la velocidad y finura del gas dispersado, conforme avanza hacia arriba, a través del reactor. Para la esterificación, se aconseja una velocidad volumétrica de 1.77 a $7.1 \cdot 10^{-5}$ m³/s/l (0.01 a 0.04 pie³/min/gal) , aplicando la velocidad más elevada al principio de la esterificación, disminuyéndola a medida que la reacción avanza.
4. La temperatura de reacción, debe ser suficientemente elevada para que el proceso se realice en tiempo razonable, pero no tanto que ocasione descomposición destructiva, decoloración y/o pérdida de materia volátil, a través de la chimenea. Se aconseja mantener entre 230 y 235°C, la temperatura para la monoconversión (alcoholisis) y esterificación. (14, 15)

Con la información que se tiene hasta ahora, se puede llegar a ciertas conclusiones respecto al proceso de manufactura del poliéster:

1. Es necesario utilizar en nuestro caso el método de cocción azeotrópico. Este método logrará sintetizar la resina con las mejores características posibles, además de ser más económico que el método de fusión. El solvente azeotrópico que se utiliza es el xileno, en la proporción de 5 a 10 % del total del volumen de los reactivos alimentados al reactor.
2. Es necesario el burbujeo de gas inerte en el proceso, para llevar a cabo la extracción del agua de esterificación.
3. La agitación mecánica, debe ser constante, a una velocidad de 3.04 m/s (10 pie/s), si el diámetro del reactor es de aprox. 21 cms. esto equivale a hablar de

288 rpm.

4. La temperatura de reacción debe ser más o menos 200°C. Según la referencia 9, se indica que este tipo de reacciones se llevan a cabo entre 150 y 250°C, lo cual en combinación con los datos de los otros 3 procesos, lleva a pensar que 200°C es una temperatura que cumple su objetivo.
5. Es requerido un sistema de vacío, para la extracción del azeótropo agua-xileno.

D. DETERMINACION DE CARACTERISTICAS DE LA RESINA POLIESTER

Todas las resinas poliéster deben poseer ciertas características como viscosidad, color, tiempo de gelado, etc., que se determinan por medios o determinaciones específicas y perfectamente definidas, como las propuestas por la American Society for Testing and Materials (A.S.T.M) Society of the Plastics Industry (S.P.I.) y algunas otras asociaciones. A continuación, se describen algunos métodos de control, que se encuentran basados en los de la A.S.T.M. o S.P.I. y sirven para determinar algunas de las características de las resinas poliéster.

Determinación del tiempo de gelificación

En un recipiente de cartón encerado, se pesan 100 g de muestra, a temperatura de 25°C, 0.5 g Octoato de Cobalto 6% y se mezclan perfectamente los componentes, agregando a continuación 1 gr. de Peróxido de Metil Etil Cetona, mezclando nuevamente durante 1 min. y dejando reposar la mezcla. A intervalos de tiempo de aproximadamente 2 min., agitar en forma lenta, observando si la mezcla ha aumentado su viscosidad. En caso positivo, las observaciones se efectúan con mayor frecuencia y hasta que la resina se encuentra en estado gelatinoso, procediendo a efectuar la lectura del tiempo total, a partir de que se terminó la mezcla con el catalizador.

Determinación del tiempo de curado

Con la muestra anterior, determinado el tiempo de gelado, se introduce un termómetro convenientemente encerado, observando y anotando los aumentos de temperatura, con intervalos de 2 min.

El tiempo de curado, se determina en el momento que la mezcla alcanza su

máxima temperatura y se mantiene constante, ya que después disminuye. La lectura de tiempo se efectúa como en el caso anterior, es decir a partir del momento en que se terminó la mezcla con catalizador.

Determinación de la temperatura exotérmica

Es la máxima temperatura alcanzada en la determinación anterior.

Determinación de no volátiles o sólidos

En un recipiente cuya masa es conocida, se coloca aproximadamente 1 g de muestra y ésta se lleva a un horno eléctrico en donde se mantiene durante 2 horas, a una temperatura de 105-110°C. A continuación, se deja enfriar en un recipiente cerrado durante 30-40 min., procediendo a pesar nuevamente el residuo de la muestra. El porcentaje de sólidos, se obtiene con la siguiente fórmula:

$$\text{TNV} = (\text{Masa de la muestra seca} / \text{Masa de la muestra original})$$

$$\% \text{ TNV} = \text{TNV} * 100$$

Esta determinación es sumamente importante, ya que es necesario conocer la cantidad de sólidos en la resina para poder mezclar con la cantidad adecuada de monómeros, logrando en esta forma, piezas con buenas características mecánicas.

Determinación de la acidez

En un matraz Erlenmeyer, se coloca una muestra de resina (aproximadamente 1 g) que se solubiliza con 10-15 centímetros cúbicos de solvente neutro (70 partes de tolueno y 30 de metanol) procediendo a titular con solución alcohólica 0.1 N de Hidróxido

de Potasio (5.6 g de Hidróxido de Potasio O.P. en 1000 ml de etanol) usando

fenolftaleína como indicador, hasta obtener una coloración rosácea en la solución de resina. El índice o número de acidez se determina empleando la siguiente fórmula:

$$\text{N.A.} = (V * N * 56.1) / Mm$$

V = centímetros cúbicos de solución de Potasio gastados

N = Normalidad de la solución (0.1)

Mm = Masa de la muestra de resina poliéster.

Determinación de viscosidad

En nuestro caso, se utiliza un viscosímetro con graduaciones en 27, 100, 108 mm. 36/Pk.

Determinación de la densidad relativa

Esta característica, se determina tomando la masa de un volumen conocido de muestra y se define como unidad de masa/unidad de volúmen, generalmente kg./l

Ejemplo: Si es 100 ml de muestra tienen una masa de 120 g, la gravedad específica 1.2.

III. JUSTIFICACION

Guatemala es un país que importa las resinas poliéster, (principalmente de México y Estados Unidos). La utilización de las mismas, ha crecido considerablemente en los últimos años; Por ello la empresa Sales, Acidos y Solventes, S.A., ha considerado la posibilidad de sintetizar este tipo de productos en su planta.

Por lo anteriormente mencionado, se considera que el poder producir este tipo de producto en forma local, sería beneficioso para el país debido a que:

- Se reduce el tiempo de obtención del producto.
- El precio del producto podría bajar considerablemente, debido a que el costo por transporte es menor.
- La fuga de divisas del país será menor.
- Se crean nuevas fuentes de trabajo.
- Son productos utilizados en la industria en: recubrimiento de equipo como medida de protección contra la corrosión, material de recubrimiento interior para equipo expuesto a medios variados. Menor peso y propiedades físicas parecidas a otros materiales mucho más caros como lo son los metales. Y a nivel doméstico en: muebles, adornos, recipientes, tanques de agua, etc.

IV. OBJETIVOS

A. OBJETIVOS GENERALES

1. Proporcionar el diseño del equipo de una línea de producción de una resina poliéster de uso general (ortoftálica).
2. Construir para la experimentación, de la síntesis de una resina poliéster de uso general (ortoftálica), una planta piloto, que ayude a determinar las condiciones de operación, tanto de la resina antes mencionada como de otros tipos de resinas (resistentes a los ácidos, resistentes a medios alcalinos, resistentes a los rayos ultravioleta e infrarrojos, etc.).

B. OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Determinar las condiciones óptimas de operación (agitación, atmósfera inerte, vacío, temperatura, etc.) para obtener una resina poliéster de uso general (ortoftálica) cuya fórmula se propone en el trabajo.
2. Determinar las características químicas de la resina sintetizada, para compararla con resinas de este tipo disponibles en el mercado.
3. Utilizar la información anteriormente obtenida, para diseñar el equipo de síntesis de la resina poliéster ortoftálica estireneada.

V. PROBLEMA A RESOLVER

Diseñar una línea para la producción de una resina poliéster de uso general, del tipo ortoftálica esterineada.

Las materias primas a utilizar deben ser:

- anhídrido ftálico
- anhídrido maléico
- propilenglicol
- monómero de estireno.

El diseño debe incluir:

1. Condiciones de operación (Temperatura de cocción, Velocidad de agitación, Flujo de gas inerte, etc.).
2. Tamaño del equipo de síntesis (Reactor, agitador, tanque de mezcla de poliéster-monómero, etc.).
3. Balance de materia y energía.
4. Fórmula para sintetizar (porcentaje de materia prima, características químicas de la resina, etc.).

VI. METODOLOGIA

A. METODOLOGIA DETALLADA

1. Diseño de Planta Piloto: Se diseñará una planta piloto (reactor, agitador, resistencia de calentamiento, condensador para vapores, etc.) que cumpla con las condiciones de operación que sugiere la literatura (control de temperatura, vacío, agitación, burbujeo de gas inerte, etc.).
2. Montaje de Planta Piloto: Al reactor se le adicionará cada parte del equipo auxiliar, de manera que se haya probado su funcionamiento completo antes de introducir las materias primas sugeridas (anhídrido ftálico, anhídrido maléico, propilenglicol y monómero de estireno).
3. Estandarización de condiciones de operación: Una vez ya montado el equipo se hará una corrida utilizando material inerte (agua y gas inerte), para observar el funcionamiento del equipo en conjunto. Luego en base a una formulación propuesta en patente (2), cuyo número de ácido ya ha sido obtenido con anterioridad, se utilizarán las condiciones de operación propuestas para hacer una corrida preliminar y detectar posibles fallas.
4. Síntesis de la formulación propuesta y determinación de sus características: Si no existieran fallas o ya estuvieran solucionadas, se procederá a sintetizar la resina poliéster y a determinar todas sus características.
5. Diseño del equipo industrial: En base a las condiciones de operación utilizadas se procederá a diseñar el equipo a nivel industrial. En este diseño se proveerá de:
 - Condiciones de operación
 - Tamaño del equipo

- Balance de materia y energía
- Fórmula a sintetizar.

B. MATERIALES

1. EQUIPO

- Reactor de 6 lt. de capacidad. Olla a presión de acero inoxidable, adaptada. Posee las siguientes características: Salida para gases y agua de esterificación de boca 24/40. Tubo de entrada para dióxido de carbono de 5/16 " con orificios cada centímetro. Sello mecánico para vacío. Tubo de purga de 1/2 " para sacar muestras con llave de paso. Sistema de calefacción con resistencia eléctrica (debe calentar lo menos a 220°C) y termosensor para controlar la temperatura en el interior del mismo.
- Agitador de alto torque, rangos: 45-300 rpm y 300-2000 rpm. Dimensiones de 22.5 * 8.2 * 20.5 cm. Para 120V. 60Hz. 77w. Eje y paletas de agitación de acero inoxidable. Eje y dimensiones del eje: 1/4 * 18"; paletas de 2 1/2 * 2 1/4. No. de catálogo Fisher 914b 1 Ea 14-500.
- Tubo conector en ángulo de 75 con juntas 24/40. No. de catálogo Fisher 914b 1 Pk 15-322-2.
- Tubo conector en ángulo de 105 y juntas 24/40 con tubo de succión y salida lateral. No. de catálogo Fisher 914b 1 Ea 15-322-10.
- Condensador Liebig de 300 mm. 2 * 24/40 de vidrio Pyrex. No. de catálogo Fisher 914b 1 Ea 07-721-2C.
- Base de 17 Largo * 16.5" Ancho (43 * 42cm.) con soporte de 1" de diámetro * largo (70cm.).
- Viscosímetro con graduaciones en 27, 100, 108mm. No. de catálogo Fisher

914b 1 Pk 13-339.

- Horno que pueda desarrollar temperaturas de 150°C.
- Balanza Metler con precisión de 2 decimales mínimo.
- Cilindro y llave de paso para dióxido de carbono.
- Espátula metálica.
- Beaker de 2000 ml y 100 ml.
- Beaker de 100 ml.
- 2 Buretas de 50 ml.
- 2 Balones aforados de 1 lt.
- Erlenmeyer de 50 ml.
- Papel aluminio.
- 2 termómetros de 250°C.
- Conexión 220V, línea de vacío, línea de agua.

2. REACTIVOS

Nota: M.M.= masa molecular

a) Alcoholes Polihídricos

- Dietilenglicol: M.M.= 106.12 g/mol

Temperatura de ebullición = 244-245°C

Densidad = 1.118 g/ml

- Propilenglicol: M.M. = 76.09 g/mol

Temperatura de ebullición = 188.2°C (760),

168.1 (400), 149.7 (200).

Densidad = 1.04 g/ml

b) Acidos o Anhídridos Insaturados

- Anhídrido Ftálico: M.M.= 148.11 g/mol

Temperatura de fusión = 130.8°C

Temperatura de ebullición = 295°C

c) Acidos o Anhídridos Saturados

- Anhídrido Maléico: M.M.= 98.06 g/mol

Temperatura de fusión = 52.8°C

Temperatura de ebullición = 202°C (760),

179.5 (400), 155.9 (200).

d) Monómeros

- Monómero de estireno: M.M.= 104.14 g/mol

Temperatura de ebullición = 145-146°C

Densidad = 0.9059 g/ml

e) Azeótropo

- Xileno: M.M.= 106.16 g/mol

Temperatura de ebullición = 144°C

Densidad = 0.8801 g/ml

Solubilidad = Alcohol, éter, solventes orgánicos.

f) Titulación

- Etanol: M.M. = 46.07 g/mol

Temperatura de ebullición = 78.5°C

Densidad = 0.789 g/ml

Solubilidad = Agua y orgánicos liq.

- Hidróxido de Potasio: M.M. = 56.10 g/mol

Temperatura de fusión = 360°C, 380°C

(anh).

- Metanol: M.M. = 32.04 g/mol

Temperatura de ebullición = 64.7°C

Densidad = 0.7915 g/ml.

Solubilidad = Etanol, eter, agua.

- Tolueno: M.M. = 92.13 g/mol

Temperatura de fusión = 110.6°C

Densidad = 0.866 g/ml

Solubilidad = Poco miscible en agua. Miscible en alcohol, éter, acetona.

g) Solvente de resina

- Acetona: M.M. = 58.08 g/mol

Temperatura de ebullición = 56.5°C

Densidad = 0.788 g/ml

Solvente de Resinas

h) Inhibidor

- Hidroquinona: M.M. = 110.11 g/mol

Temperatura de fusión = 170-171°C

Temperatura de ebullición = 285-287°C

Densidad = 1.332 g/ml

Solubilidad = En alcohol, éter.

i) Catalizador

- Metil Etil Cetona (MEK): M.M. = 72.10 g/mol

Densidad: 0.805 g/ml

Temperatura de ebullición = 79.6°C

Solubilidad = Miscible en alcohol,
éter y benceno.

j) Gas inerte

- Dióxido de Carbono: M.M.= 44 g/mol

Densidad (0°C, 1 atm)= 1.97E-3 g/ml (6)

VII. RESULTADOS

A. RESULTADOS DE LA EXPERIMENTACION

1. CONDICIONES DE OPERACION

SINTESIS DEL POLIESTER

1ra. temperatura de cocción:	100°C
2da. temperatura de cocción:	165°C
Velocidad de agitación:	288 rpm.
Presión de vacío:	8.66 plg Hg
Flujo de gas inerte:	0.95 l /min

CANTIDADES EXACTAS DE MATERIA PRIMA UTILIZADA

Anhídrido maléico:	1000 g
Anhídrido ftálico:	662 g
Propilenglicol:	1129 ml
Xileno:	537 ml

MEZCLA DEL POLIESTER CON MONOMERO INHIBIDO Y ACELERADO

Temperatura del poliéster:	115°C
Velocidad de agitación:	80 rpm
Tiempo de mezcla:	30 min
Temperatura del monómero:	25°C

2. CARACTERISTICAS FINALES DE LA RESINA SINTETIZADA

CARACTERISTICA	X	Rango
Tiempo de gelado	5.25 min	0.5
Tiempo de curado	17 min	0
Temperatura exotérmica	122°C	1.0
% de sólidos	76.5%	3.0
Número de ácido	131.83	5.61
Viscosidad Cp	950	100
Densidad relativa	1.13	0.02
Color	ámbar	

B. DISEÑO DE EQUIPO

REACTOR DE ESTERIFICACION

DIMENSIONES

- a) Sección recta: Diámetro = 1.90 m, Altura = 1.8 m, Volumen = 5.1 m³
- b) Cabezas torosféricas: Volumen = 1.22 m³ (0.61 m³ cada una)

TEMPERATURAS DE TRABAJO

Máxima = 180°C (Temperatura de vapor de calentamiento)

Mínima = 15°C (Temperatura del agua de enfriamiento)

PRESIONES DE TRABAJO

Externa: 150 psia (presión del vapor de calentamiento)

Interna: 11.3 psia (vacío de 8"Hg = 4.4 psi)

MATERIAL DE TRABAJO

Acero inoxidable 316 en el cuerpo del reactor y chaqueta.

ATMOSFERA DE TRABAJO

Corrosiva (anhídridos y solventes orgánicos)

CARACTERISTICAS ESPECIALES DEL REACTOR

TAPA

- a) Sello mecánico para eje del agitador
- b) Entrada para burbujeo de gas inerte (dióxido de carbono)
- c) Salida para gas inerte y vapores
- d) Entrada para alimentación de reactivos sólidos.

CUERPO

- a) Salida para toma de muestras
- b) Entrada para alimentación de reactivos líquidos

c) Enchaquetado 3/4 del reactor (vapor y agua)

AGITADOR

Potencia de 11 HP con motoreductor

CONDENSADOR DE VAPORES (INTERCAMBIADOR DE CALOR)

AREA TOTAL DE INTERCAMBIO DE CALOR

$A = 4.85 \text{ m}^2$

ESPECIFICACION DE LA TUBERIA

80 tubos de 1/4 BWG 22 con longitud de 10 pies.

TEMPERATURAS DE TRABAJO

Máxima = 150°C (debido a la temperatura de ebullición del xileno)

Mínima = 15°C (debido al agua de enfriamiento)

PRESION DE TRABAJO

Máxima = 14.7 psia

Mínima = 11.3 psia

MATERIAL DE CONSTRUCCION

Carcasa acero al carbono, tubos acero inoxidable 316

ATMOSFERA DE TRABAJO

Corrosiva (solvente orgánico y vapor de agua)

TANQUE DE ADELGAZAMIENTO

DIMENSIONES

Diámetro = 1.60 m, Altura = 2.5 m, Volumen = 5.02 m³

MATERIAL DE CONSTRUCCION

Acero inoxidable 316 de un espesor de 5/16 pulgadas

AGITADOR

Motor de 9.5 HP

DECANTADOR**DIMENSIONES DE PARTE CILINDRICA**

Diámetro = 1 m, Altura = 2.3 m, Volumen = 1.8 m³

Altura _{salida de xileno} = 0.40 m

DIMENSION DE LAS CABEZAS TOROSFERICAS

Volumen = 0.089 m³

V_{olúmentotal} = 0.178 m₃

MATERIAL DE CONSTRUCCION

Acero inoxidable 316.

TANQUES DE ALMACENAMIENTO DE XILENO Y PROPILENGLICOL**DIMENSIONES**

Diámetro = 1.10 m, Altura = 2.00 m, Volumen = 1.90 m³

MATERIAL DE CONSTRUCCION

Acero inoxidable 316 para el tanque de xileno y acero al carbono para el de propilenglicol.

BOMBA DE VACIO**TIPO**

Bomba de anillo líquido con motor de 1.5 HP

MATERIAL DE CONSTRUCCION

Acero al carbono

VACIO

27.09 KPa (8 pulgadas de mercurio)

CAPACIDAD

57.24 m³/h

PRESIONES

Entrada = 74.21 KPa

Salida = 101.30 KPa

TANQUE DE DIOXIDO DE CARBONO

CAPACIDAD

1200 m³ de dióxido de carbono

ALIMENTADOR DE ANHIDRIDOS AL REACTOR

TIPO

Alimentador de tornillo con motor de 5 HP.

MATERIAL DE CONSTRUCCION

Acero inoxidable 316

TAMAÑO

Diámetro = 5.08 cm (2 pulgadas)

CAPACIDAD

0.68 ton/h

VIII. DISCUSION

A. CONDICIONES DE OPERACION

En las tablas 13.1.1-6 se muestran los resultados que corresponden a la experimentación en planta piloto, para obtener una resina poliéster ortoftálica esterineada de uso general.

Los resultados de las condiciones de operación resultantes, variaron respecto a las sugeridas para llevar a cabo la reacción de polimerización (policondensación). Según lo propuesto en la metodología, las condiciones de operación finales, serían encontradas si fuera necesario, variando las propuestas. Después de la corrida preliminar (ver tabla 13.1.1 apéndice) se pudo determinar que:

1. La temperatura que se estaba utilizando era demasiado alta. Esta temperatura tan elevada (200°C) fue la causa de que el poliéster se empezara a gelar dentro del reactor. Por ello para las corridas Nos. 1 y 2 se utilizó una temperatura de 165°C, la cual era sugerida en la referencia 7. Esta temperatura según esta patente, es mejor para la cocción del poliéster debido a que se está usando un método azeotrópico.
2. Otra condición muy importante y que tuvo que variar, fue la presencia de CO₂ durante toda la operación. La razón de que en la corrida preliminar no se obtuviera una resina con color ámbar, fue debido a que el gas inerte se agotó a las 3 horas de proceso. En las corridas 1 y 2, se procuró mantener el gas inerte durante toda la operación. Se obtuvo una resina de color mucho más claro.
3. En esta corrida no hubo reflujo de xileno. Por lo mismo, la resina tenía una consistencia mucho más viscosa que las posteriores corridas, además de un

color más oscuro. El método azeotrópico, provee un medio mucho más conveniente para obtener una resina con viscosidad final más baja y mejor color que un método que utilice, sólo gas inerte. Esto debido a que el xileno es un solvente del poliéster. Además, forma un azeótropo de mínima ebullición con el agua, eliminando el agua (la cual contiene O₂) con mayor rapidez, para evitar el contacto del poliéster con el oxígeno, obteniéndose un color más claro. En las corridas 1 y 2 se reflujó en forma manual el xileno hacia el reactor, después de separar el agua y el xileno por diferencia de densidad. Además, según la literatura (7) la cantidad de xileno a utilizar es de un 25 % en peso del total de materia a reaccionar, lo cual contradice a lo propuesto, tomando como base una síntesis de resinas alquídicas, que sugiere un 5% en volumen. Se utilizó en las corridas 1 y 2 un 25 % en volumen debido a que nos da mejores características (viscosidad y color) en la resina.

4. En la corrida preliminar, se hicieron algunas 4 para calcular el número de ácido, el cual fue de 258 después de aproximadamente 5.5 horas reacción. Esto indica que existía mucho material sin reaccionar. Por ello se cambió el orden de adición de los reactivos al reactor. Primero se calentó el propilenglicol, luego se adicionó el anhídrido ftálico y se llevaron a 100°C. A esta temperatura se espera una reacción exotérmica al romperse los anillos. Luego a los 145°C se adicionó el anhídrido maléico para que haga los enlaces necesarios. Con este cambio, se logró obtener un número de ácido, promedio a las 5.5 horas de 131.83. Este valor de número de ácido es alto comparado con los valores que da la literatura (entre 40 y 55). Este valor de número de ácido puede dar un material quebradizo, debido a que las cadenas de poliéster no son muy

largas. Con el orden de adición anterior y tomando en cuenta lo que la literatura (7) propone, se recomienda utilizar en una prueba posterior, un catalizador de la reacción de polimerización como el ácido p-toluensulfónico (más o menos un 3% en peso de la cantidad de anhídrido maléico) para lograr un número de ácido mucho más bajo que el obtenido en este trabajo.

En las corridas 1 y 2, se utilizaron las mismas condiciones de operación (ver apéndice) y se obtuvieron resultados de las características del producto final con rangos de variación bajos.

La resina sintetizada, presentó tiempos de gelado y curado promedio de 5 y 17 minutos respectivamente. Se utilizaron las pruebas sugeridas en los antecedentes. Estos tiempos, comparados con otras resinas del mercado (25 a 30 minutos) son bajos. Esto es bueno si se requiere hacer piezas que requieran curado rápido.

El porcentaje de sólidos (TNV) que presenta esta resina, es de 78 %, lo cual la hace una resina con un porcentaje mayor al esperado (70%). Es importante hacer notar que a pesar del alto porcentaje de sólidos, la resina posee un número de ácido alto (número de ácido = 131.83). Esto indica que los sólidos son cadenas de polímero de corta longitud, lo cual hace quebradiza la resina curada.

La viscosidad cinemática que presentó la resina, fue de 900 a 1000 Centipoises, debido a la utilización del método azeotrópico. La densidad fue de 1.13 y comparada con las resinas del mercado, que presentan densidades de 1.12 a 1.15, es bastante similar.

B. DISEÑO DE EQUIPO

Con respecto al diseño del equipo como se puede observar la atmósfera, es bastante corrosiva y severa en cuanto a las condiciones de operación (temperaturas altas, vacío, gas inerte, fluido viscoso, etc.). En ella existen materiales orgánicos como los anhídridos ftálico y maléico (anhídridos de ácidos carboxílicos) y solventes orgánicos como el xileno. Esto hace que el material de construcción del equipo que se sugiere usar sea el acero inoxidable de la serie 300, en específico el 316 ya que el 304 se corroe con mayor facilidad. Este factor, es el que hace a este proceso tener un alto costo de equipo.

El dimensionamiento del equipo, se dió en base a un reactor de esterificación de 6 m³ aproximadamente, el cual fue sugerido por la empresa Sales, Ácidos y Solventes, considerando su proyección hacia el mercado nacional y el centroamericano.

Este reactor es el equipo principal del proceso y debe contar con sistemas de control tanto de presión, temperatura, viscosidad y número de ácido, ya que estos son los factores que determinan la calidad del producto a obtener y por lo mismo deben ser precisos en su lectura.

El balance de masa y energía que se realizó para este equipo, utilizó algunos valores o directrices basados en la experimentación a nivel planta piloto, tales como la densidad del poliéster (1.15 kg / l), tiempo de extracción de la cantidad de agua de esterificación recolectada (87 kg / h), el tiempo de extracción del xileno (310 kg / h) y el tiempo de duración de la reacción de esterificación (6 o 7 horas para un número de ácido de 131).

El poliéster será llevado hacia el tanque de adelgazamiento utilizando la

gravedad. Esto será posible, siempre y cuando la temperatura del poliéster no baje de 110°C dentro del reactor, ya que a menos temperatura, la fluidez del poliéster baja notablemente y podría hasta gelarse. Esto se logrará teniendo un control muy estricto sobre el enfriamiento del sistema.

El condensador de vapores, maneja un azeótropo de mínima ebullición, agua-xileno, al cual se le asignó una temperatura de ebullición de 95°C en base a referencias sobre un sistema de agua-tolueno en composiciones similares el cual teniendo una temperatura de ebullición para el agua de 100°C y para el tolueno de 110.85°C tiene un punto de ebullición de 84.1°C . Además en la literatura se menciona que el xileno facilita la salida del agua del reactor de esterificación, o que ebulle más rápido (a una temperatura menor) que el agua normal.

Las cantidades de vapor y de agua a utilizar, denotan que deben haber ciertos equipos auxiliares como son caldera, torre de enfriamiento y un absorbedor de gas. Estos equipos deberán programarse para utilizarse con otros procesos cuando no funcione en la síntesis de la resina poliéster, ya que de lo contrario no serían rentables.

Otro factor que es muy importante, es la programación de la limpieza inmediata del equipo. Por lo observado en la experimentación, el poliéster puede gelar en el reactor o su agitador y puede hacer muy dificultosa su limpieza. Se recomienda el uso de la acetona como solvente.

IX. CONCLUSIONES

A. CONDICIONES DE OPERACION

1. La temperatura que debe manejarse para sintetizar un poliéster en base a propilenglicol, anhídrido maléico y anhídrido ftálico debe ser de 165°C como máximo al utilizar el método azeotrópico.
2. El dióxido de carbono, debe ser burbujeado durante toda la operación, para obtener un poliéster de color claro.
3. El reflujo del xileno debe hacerse durante toda la síntesis del poliéster para obtener un producto con viscosidad baja, color claro y mayor porcentaje de sólidos.
4. El orden de adición de los reactivos, ayuda a obtener números de ácido menores que al adicionarlos todos juntos.
5. Números de ácido altos, con alto porcentaje de sólidos, son índice de cadenas de polímeros cortas.

B. DISEÑO DEL EQUIPO

1. La atmósfera corrosiva, es la causa de que el equipo a construir, tenga un costo alto ya que en su mayoría es de acero inoxidable de la serie 300.
2. La rentabilidad del proceso, dependerá en gran parte del uso que se le de al equipo auxiliar (caldera, torre de enfriamiento y absorbedor de gases) cuando no haya síntesis de resina poliéster.

X. RECOMENDACIONES

1. Experimentar en planta piloto, utilizando en la síntesis del poliéster el ácido p-toluensulfónico, como catalizador de la reacción, en un 3% en peso de la cantidad de anhídrido maléico para bajar el número de ácido y obtener un producto de mejor calidad.
2. Estudiar la factibilidad de este proyecto a nivel de seguridad industrial ya que los químicos a utilizar, son altamente irritantes y tóxicos para el cuerpo humano.
3. Estudiar la factibilidad de utilizar los equipos auxiliares en otros procesos de la empresa para darle mayor rentabilidad al proceso.

XI. BIBLIOGRAFIA

- (1) Cofiño, M. 1984. **Formulación de resinas alquídicas y estudio de la posibilidad de utilización de materias primas nacionales en su fabricación.** Tesis, USAC.
- (2) Day, Harold, et.al. 1958. **Ethylenically unsaturated polyester resinous compositions and the cure thereof in the prescence of a catalytic promoter.** U.S. patent 2,822,343.
- (3) Doyle, E.N. 1969. **The development an use of polyester products.** McGraw-Hill. U.S.A.
- (4) Fraser, G. 1947. **Unsatured alkyd resins.** U.S. patent 2,516,309.
- (5) Hernández, J.L. 1971. **Estudio de una ampliación en una planta productora de plastificantes.** Tesis, UNAM.
- (6) Kirk, R., Otmer, D. 1963. **Enciclopedia de Tecnología Química.** Tomo XIII. Unión Tipográfica Editorial Hispanoamericana. México.
- (7) Kropa, E. 1943. **Polymers of unsaturated compounds and processes of producing same.** U.S. patent 2,409,633.
- (8) McCabe, W, et. al. 1991. **Operaciones Básicas de Ingeniería Química.** McGraw-Hill. 4ta. ed. España.
- (9) Merck & CO. Inc. 1983. **The Merck Index.** 10th. ed. Rahway, N.J. USA.
- (10) Miles, D.C., Briston, J.H. 1965. **Polymer Technology.** Temple Press Books. London, England.
- (11) Munk, P. 1989. **Introduccion to macrommolecular science.** John Wiley & Sons, Inc. United States of America.
- (12) Perry,R., Green,D. **Perry`s Chemical Engineers` Handbook.** McGraw-Hill.

6th. ed. 1984. Japan.

- (13) **Resinas Poliester, Plásticos Reforzados.** La Ilustración, S.A. de C.V. 12a. ed. México. Rodas, M. 1981. **Deshidratación del aceite de ricino o castor y su uso en la producción de resinas alquídicas.** Tesis, USAC.
- (14) Rodas, V. 1984. **Formulación y desarrollo de una resina alquídica corta, modificada con aceite de soya y obtención de su tiempo de secado.** Tesis. USAC.

XII. APENDICE

A. RESULTADOS BRUTOS DE LA EXPERIMENTACION

TABLA 12.1
REGISTRO DE CONDICIONES DE OPERACION EN SINTESIS DE RESINA
POLIESTER

Fecha:	26/10/95
Hora de inicio:	12:50 pm.
Hora de finalización:	5:45 pm.
Corrida número:	Preliminar

SINTESIS DEL POLIESTER

1ra. temperatura de cocción:	100°C
2da. temperatura de cocción:	200°C
Velocidad de agitación:	288 rpm
Presión de vacío:	8.66 plg Hg
Flujo de gas inerte (3 horas):	0.95 l/min

CANTIDADES EXACTAS DE MATERIA PRIMA UTILIZADA

Anhídrido maléico:	1000 g
Anhídrido ftálico:	662 g
Propilenglicol:	1129 ml
Xileno:	240 ml

MEZCLA DEL POLIESTER CON MONOMERO INHIBIDO Y ACELERADO

Temperatura del poliéster:	115°C
Velocidad de agitación:	80 rpm
Tiempo de mezcla:	30 min
Temperatura del monómero:	25°C

TABLA 12.2
REGISTRO DE CONDICIONES DE OPERACION EN SINTESIS DE RESINA POLIESTER

Fecha:	31/10/95
Hora de inicio:	10:00 am.
Hora de finalización:	6:30 pm.
Corrida número:	1

SINTESIS DEL POLIESTER

1ra. Temperatura de cocción:	100°C
2da. Temperatura de cocción:	165°C
Velocidad de agitación:	288 rpm.
Presión de vacío:	8.66 plg Hg
Flujo de gas inerte:	0.95 l/min

CANTIDADES EXACTAS DE MATERIA PRIMA UTILIZADA

Anhídrido maléico:	1000 g
Anhídrido ftálico:	662 g
Propilenglicol:	1129 ml
Xileno:	537 ml

MEZCLA DEL POLIESTER CON MONOMERO INHIBIDO Y ACELERADO

Temperatura del poliéster:	115°C
Velocidad de agitación:	80 rpm
Tiempo de mezcla:	30 min
Temperatura del monómero:	25°C

TABLA 12.3
REGISTRO DE CONDICIONES DE OPERACION EN SINTESIS DE RESINA
POLIESTER

Fecha:	2/11/95
Hora de inicio:	12:00 pm.
Hora de finalización:	8:30 pm.
Corrida número:	2

SINTESIS DEL POLIESTER

1ra. temperatura de cocción:	100°C
2da. temperatura de cocción:	165°C
Velocidad de agitación:	288 rpm
Presión de vacío:	8.66 plg Hg
Flujo de gas inerte:	0.95 l/min

CANTIDADES EXACTAS DE MATERIA PRIMA UTILIZADA

Anhídrido maléico:	1000 g
Anhídrido ftálico:	662 g
Propilenglicol:	1129 ml
Xileno:	537 ml

MEZCLA DEL POLIESTER CON MONOMERO INHIBIDO Y ACELERADO

Temperatura del poliéster:	115°C
Velocidad de agitación:	80 rpm
Tiempo de mezcla:	30 min
Temperatura del monómero:	25°C

TABLA 12.4
REGISTRO DEL NUMERO DE ACIDO CORRIDA 1 DURANTE EL PROCESO DE
SINTESIS DEL POLIESTER

TIEMPO (hr : min)	ml solución de KOH	Número de ácido
1:30	74	415.14
2:00	54	302.94
3:30	39.5	221.60
4:30	25	140.25
5:00	27	151.47
5:30	25	140.25
6:30	26	145.86
7:30	24	134.64

TABLA 12.5
REGISTRO DEL NUMERO DE ACIDO CORRIDA 2 DURANTE EL PROCESO DE
SINTESIS DEL POLIESTER

TIEMPO (hr:min)	ml solución de KOH	Número de ácido
1:30	76	426.36
2:00	57	319.77
3:30	42	235.62
4:30	29	162.69
5:00	27	151.47
5:30	26	145.86
6:30	26	145.86
7:30	23	129.03

TABLA 12.6
REGISTRO DE DATOS DE LAS CARACTERISTICAS DE LA RESINA
POLIESTER DE USO GENERAL

Corrida No.	1	2		X	Rango	
Tiempo de gelado	5.5 min	5 min		5.25 min	+ - 0.5	
Tiempo de curado	17 min	17 min		17 min	0	
Temperatura exotérmica	121°C	123°C		122°C	+ - 1.0	
% de sólidos	75	78		76.5°C	+ - 3.0	
Número de ácido	134.64	129.03		131.83	+ - 5.61	
Viscosidad	900 Cp	1000 Cp		950 Cp	+ - 100	
Densidad relativa	1.15 Kg / l	1.11 Kg / l		1.13 Kg / l	+ - 0.04	
Color	ambar	ambar				

B. CALCULOS PARA EL DISEÑO DE EQUIPO DISEÑO DEL REACTOR DE ESTERIFICACION

La empresa S.A.S. propone un reactor con un volumen aproximado de 6 metros cúbicos. Según datos de la literatura, se recomienda utilizar un máximo de un 75 % del volumen total del reactor.

Se propone la siguiente formulación, la cual cumple con la relación que mantienen los reactivos de las pruebas en la planta piloto:

REACTIVO	MOLES	PESO (Kg)	PUREZA
Anhídrido maléico	9000.0	882.54	0.99
Anhídrido ftálico	9000.0	1333.00	0.99
Propilenglicol	19800.0	1506.60	0.98
Xileno	8760.4	930.00	0.98
Total	46560.4	4651.14	

Tabla 12.7

La densidad experimental máxima fue de 1.15 Kg/l. Por tanto el volumen total ocupado por la mezcla es: 4044 l o 4.044 m³.

Según la literatura (5), en una planta productora de plastificantes para la reacción de esterificación, se tiene contemplado un reactor cuya sección recta tiene una relación de diámetro/altura de 1.07.

Suponiendo un volumen de 5 m³ para la sección recta tenemos:

$$5 = \pi \cdot (d/2)^2 \cdot h \text{ donde } d = \text{diámetro y } h = \text{altura}$$

Entonces

$$h = 1.77 \text{ m y } d = 1.90 \text{ m}$$

Tomando $h = 1.80 \text{ m}$ y $d = 1.90 \text{ m}$ el volumen real de la sección recta es de 5.1 m^3 .

El volumen total del reactor es $V^{\text{total}} = V_{\text{cilindro}} + V_{\text{cabezas}}$

El volumen de cabezas torosféricas se calcula por la fórmula

$$V = 0.089 \cdot V^3 \quad (12)$$

Entonces $V_{\text{cabeza}} = 0.61 \text{ m}^3$ y el $V_{\text{total cabezas}} = 1.22 \text{ m}^3$. Por lo tanto el $V_{\text{total}} = 6.32 \text{ m}^3$.

BALANCE DE MATERIA DEL REACTOR DE ESTERIFICACION

Teniendo una resina de un 70 % en sólidos, la conversión es del 90 % (13).

Entran al reactor:

Ver tabla 13.2.1

Salen del reactor:

H₂O

Se forma 1 mol de agua por mol de anhídrido que reacciona. Entonces $0.99 \cdot 18000 \cdot 1 \cdot 0.9 = 16038 \text{ mol de H}_2\text{O} = 288.8 \text{ Kg de H}_2\text{O}$.

Xileno

Se asume que en la mezcla, queda un máximo de 10 % del xileno total. Entonces $930 \cdot 0.1 = 93 \text{ Kg de xileno}$, quedan en el reactor sin vaporizar y 837 Kg de xileno se vaporizan hacia el condensador.

Poliéster

Si tenemos 4651.14 Kg de materia y si la pureza promedio es de 0.985 entonces

$$4651.14 \cdot 0.985 = 4581.37 \text{ Kg de materia pura}$$

$$4581.37 - 930 - 288.80 = 3362.57 \text{ Kg de poliéster con material sin reaccionar}$$

$$3362.57 \cdot 0.9 = 3026.31 \text{ Kg de poliéster}$$

$$3362.57 \cdot 0.1 = 336.26 \text{ Kg de material sin reaccionar}$$

4651.14 - 4581.37 = 69.77 kg de impurezas

En síntesis salen:

288.80 Kg de H₂O

930.00 Kg de xileno (837 Kg al decantador + 93 Kg en el
poliéster)

3026.31 Kg de poliéster

336.26 Kg de material sin reaccionar

69.77 Kg de impurezas

Salen hacia el tanque de adelgazamiento:

3026.31 Kg de poliéster

336.26 Kg de material sin reaccionar

69.77 Kg de impurezas

93.00 Kg de xileno

3525.34 Kg de materia

Salen hacia el condensador:

288.80 Kg de H₂O

837.00 Kg de xileno

1125.80 Kg de materia (vapores)

BALANCE DE ENERGIA DEL REACTOR DE ESTERIFICACION

El calor requerido para llevar a los reactivos a la temperatura de reacción (165°C) está dado por la ecuación

$$Q = mC_p \Delta T$$

Si C_p mezcla = ((C_p)(% reactivo))

REACTIVO	%	PESO (Kg)	Cp(cal/g°C)
anhídrido maléico	19.0	882.54	0.40
anhídrido ftálico	28.6	1333.00	0.40 _{aprox}
Propilenglicol	32.4	1506.60	0.72 _{aprox}
Xileno	20.0	930.00	0.53
Total	100.0	4651.14	

Tabla 12.8

$$C_p \text{ mezcla} = 0.190(0.40) + 0.286(0.40) + 0.324(0.72) + 0.200(0.53) = 0.53 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = 165 - 25 = 140^\circ\text{C}$$

$$Q = 4651 \cdot 10^3 \cdot 0.53 \cdot 140 = 345104200 \text{ cal} = 1.4439 \cdot 10^6 \text{ KJ}$$

Se propone evaporar 1/3 del xileno cada hora. Siendo el $\Delta H_{\text{vaporización}} = 36.8 \text{ KJ/g mol}$, el calor requerido para evaporar el xileno durante una hora será $8760/3 \cdot 36.8 = 107456 \text{ KJ}$.

Si la reacción debe llegar a 165°C , en 1 hora aproximadamente, el total del calor requerido es $1.44 \cdot 10^6 + 107456 = 1.55 \cdot 10^6 \text{ KJ}$.

Esta sería la cantidad máxima a requerir. La reacción exotérmica hará que este valor, sea menor ya que se observó experimentalmente que la temperatura ascendió 10°C (de 100 a 110°C).

El reactor estará enchaquetado ya que debe ser capaz de calentar la mezcla para producir la reacción (esterificación). Además, luego debe enfriar el poliéster de 165°C a 115°C aproximadamente, para mezclarlo con el monómero en el tanque

de adelgazamiento.

Se propone utilizar para el calentamiento vapor a una presión de **135 psi** (capacidad de la caldera disponible en la planta de S.A.S.) siendo su temperatura de **177°C (350 F)** y un $\Delta H = 1830.7$ KJ/Kg. Por tanto en una hora se necesitan aproximadamente

$$1.76 \cdot 10^6 / 1830.7 = \mathbf{845.6 \text{ Kg de vapor/h.}}$$

Para el enfriamiento, se propone utilizar agua. De la literatura, se obtuvo un valor de C_p para el poliéster = 0.5 a 0.6 cal/g°C. Utilizando $C_p = 0.6$ y un $\Delta T = 165 - 115 = 50^\circ\text{C}$ el $Q_{\text{enfriamiento}}$ = $3525.4 \cdot 10^3 \cdot 0.6 \cdot 50 = 1.06 \cdot 10^8$ cal = $4.43 \cdot 10^5$ KJ.

Si se supone una torre de enfriamiento de un $\Delta T = 15^\circ\text{C}$ entonces

la cantidad de agua será $m = Q_{\text{enfriamiento}} / (C_p \cdot \Delta T) = 4.43 \cdot 10^5 / (4.185)(15) = 7049.9$ Kg agua.

Si el enfriamiento se lleva a cabo en media hora, el flujo másico de agua será de 14.099.8 Kg/h o 14.1 m³/h.

Por lo anterior, el reactor deberá cumplir con las siguientes condiciones:

TEMPERATURAS DE TRABAJO

Máxima = 180°C (Temperatura de vapor de calentamiento)

Mínima = 15°C (Temperatura del agua de enfriamiento)

PRESIONES DE TRABAJO

Externa: 150 psia (presión del vapor de calentamiento)

Interna: 11.3 psia (vacío de 8"Hg = 4.4 psi)

MATERIAL DE TRABAJO

Acero inoxidable 316 en el cuerpo del reactor y chaqueta.

ATMOSFERA DE TRABAJO

Corrosiva (anhídridos y solventes orgánicos)

CARACTERISTICAS ESPECIALES DEL REACTOR

TAPA

- a) Sello mecánico para eje del agitador
- b) Entrada para burbujeo de gas inerte (dióxido de carbono)
- c) Salida para gas inerte y vapores
- d) Entrada para alimentación de reactivos sólidos

CUERPO

- a) Salida para toma de muestras
- b) Entrada para alimentación de reactivos líquidos
- c) Enchaquetado (vapor y agua)

DISEÑO DEL CONDENSADOR DE VAPORES

Para este cálculo, no se tomará en cuenta el calor absorbido por el dióxido de carbono debido a que su capacidad calorífica es extremadamente baja en comparación con las del agua y el xileno.

Se sabe del balance del reactor que el total de agua a condensar = 288.8 Kg y el total de xileno a condensar = 930 Kg. Se toma el total, porque el 10 % remanente es un factor de seguridad para el cálculo del volumen de la mezcla en el reactor. Además, es necesario considerar que:

- a) El sistema que tenemos entre el xileno y el agua, forman un azeótropo de mínima ebullición (mezcla que tiene un punto de ebullición de menor al de cualquiera de los componentes que lo conforman. Ver sistema tolueno-agua en Perry (13-19). Este azeótropo facilita el arrastre del vapor del agua de esterificación. Por lo anterior, se asume que la temperatura de ebullición del azeótropo es de 95°C.
- b) Además de esto, llegará un punto en que la cantidad de agua a condensar

últimas etapas de la esterificación) no será mucha, a tal punto que sólo se condensará xileno (temperatura de ebullición = 144°C). Para hacer el cálculo del pico de calor a eliminar, se toma:

1. Q_a = Calor a eliminar del azeótropo.
2. Q_b = Calor a eliminar del xileno.

Se propuso evaporar 1/3 del total del xileno en una hora. Entonces $930 \cdot (1/3) = 310$ Kg/h de xileno.

Se esperan 290 Kg de agua en total. Se observó experimentalmente, que cerca de un 60 % del agua, se recopiló en 2 horas, lo que nos indica que se evaporarán $290 \cdot 0.60/2 = 87$ Kg/h de agua.

Estos vapores, deberán ser condensados y luego enfriados a 80°C para poder asegurar su condensación completa.

$$\text{Si } Q_a = Q_{\text{condensación agua}} + Q_{\text{condensación xileno}} + Q_{\text{enfriamiento agua}} + Q_{\text{enfriamiento xileno}}$$

$$\text{Si } Q_{\text{condensación}} = m \Delta H_{\text{vap}} \text{ y } Q_{\text{enfriamiento}} = m C_p \Delta T \text{ entonces}$$

$$Q_{\text{condensación agua}} = 87(2256.9) = 196350.3 \text{ KJ}$$

$$Q_{\text{condensación xileno}} = 310(346.65) = 107461.5 \text{ KJ}$$

$$Q_{\text{enfriamiento agua}} = 87 \cdot 10^3 \cdot 0.45 \cdot (95-80) = 587250 \text{ cal} = 2457.64 \text{ KJ}$$

$$Q_{\text{enfriamiento xileno}} = 310 \cdot 10^3 \cdot 0.53 \cdot (95-80) = 2464500 \text{ cal} = 10313.93 \text{ KJ}$$

$$Q_a = 3.17 \cdot 10^5 \text{ KJ/h}$$

$$Q_b = Q_{\text{condensación xileno}} + Q_{\text{enfriamiento xileno}}$$

$$Q_{\text{condensación del xileno}} = 107461.5 \text{ KJ}$$

$$Q_{\text{enfriamiento xileno}} = 310 \cdot 10^3 \cdot 0.53 \cdot (144-80) = 1336640 \text{ cal} = 5593.84 \text{ KJ}$$

$$Q_b = 1.13 \cdot 10^5 \text{ KJ/h}$$

Así, el calor máximo a eliminar se encuentra en el azeótropo el cual es igual a $3.17 \cdot 10^5 \text{ KJ/h}$

La cantidad de agua de enfriamiento estará dada por

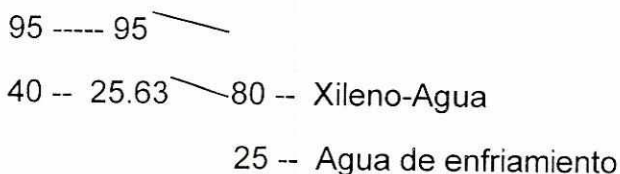
$$m = Q_{\text{máximo}} / (C_p \cdot \Delta T) = 3.17 \cdot 10^5 \text{ KJ} / (4.18 \text{ KJ/Kg}^\circ\text{C})(15^\circ\text{C}) = 5.055 \text{ Kg de agua/h}$$

El calentamiento del agua durante la condensación

$$\Delta T = Q_{\text{condensación}} / (m \cdot C_p) = 303811.3 / (5055.8)(4.18) = 14.37^\circ\text{C}$$

CALCULO DEL AREA DE TRANSFERENCIA DE CALOR

El sistema xileno-agua será el que nos de la base para el cálculo del área de transferencia de calor



En la condensación

$$95-40 = 55 \text{ y } 95-25.63 = 69.37$$

$$\text{DMTL} = 69.37-55 / \ln(69.37/55) = 61.91$$

$$\text{Si } Q_{\text{condensación}} = U \cdot A \cdot \text{DMTL}$$

$$UA = Q_{\text{condensación}} / \text{DMTL} = 303811.03 / 61.91 = 4907.3$$

En el enfriamiento

$$95-25.63 = 69.37 \text{ y } 95-25 = 70$$

$$\text{DMTL} = 70-69.37 / \ln(70/69.37) = 69.68$$

$$UA = Q_{\text{enfriamiento}} / \text{DMTL} = 12771.57 / 69.68 = 183.29$$

$$\text{Si } UA_{\text{total}} = 4907.3 + 183.29 = 5090.59$$

$$\text{Entonces } \text{DMTL}_{\text{total}} = 3.17 \cdot 10^5 / 5090.59 = 62.27^\circ\text{C} (144.09 \text{ F})$$

Para el tipo de sistema de intercambio de calor que se requiere,

$$A = Q / (U \cdot \Delta H). \text{ Si } U = 40 \text{ Btu/h ft}^2 \text{ F (Perry 10-10) y } Q = 3.17 \cdot 10^5 \text{ KJ} = 300473.54 \text{ Btu. El área es } 300473.54 / (40)(144.09) = 52.13 \text{ ft}^2 = 4.85 \text{ m}^2.$$

Utilizando tubos de 1/4 BWG 22 serán 795 tubos de 1 pie u 80 tubos de 10 pies.

Para este sistema según Perry el factor de producción de suciedad es de 0.005 h ft² F/Btu.

Con lo anterior, el condensador (intercambiador de calor) deberá cumplir con las siguientes condiciones:

AREA TOTAL DE INTERCAMBIO DE CALOR

$$A = 4.85 \text{ m}^2$$

ESPECIFICACION DE LA TUBERIA

80 tubos de 1/4 BWG 22 con longitud de 10 pies.

TEMPERATURAS DE TRABAJO

Máxima = 150°C (debido a la temperatura de ebullición del xileno)

Mínima = 15°C (debido al agua de enfriamiento)

PRESION DE TRABAJO

Máxima = 14.7 psia

Mínima = 11.3 psia

MATERIAL DE CONSTRUCCION

Carcasa acero al carbono, tubos acero inoxidable 316

ATMOSFERA DE TRABAJO

Corrosiva (solvente orgánico y vapor de agua)

DISEÑO DEL TANQUE DE ADELGAZAMIENTO

En el tanque de adelgazamiento, debe haber de un 25 a un 30% del peso total del poliéster que sale del reactor (TNV = 70%)

Teniendo una masa de poliéster con impurezas de 3525.34 Kg (3.07 m³) el total de monómero será $3525.34 \times 0.30 = 1057.6$ Kg. Si la densidad del monómero de estireno es 0.9059, el volumen de monómero será $1057.60 / 0.9059 = 1167.45$ l = 1.17 m³.

Siendo el volumen total de 4.24 m^3 . Dando un margen de seguridad, se plantea un volumen máximo de mezcla de 4.5 m^3 .

Las dimensiones del tanque, estarán dadas por

$$V = 4.5 \text{ m}^3 = \pi r^2 h$$

Teniendo una relación de $h/d = 1.33$ tendremos que

$$d = 1.63 \text{ m} \text{ y } h = 2.16 \text{ m}.$$

Para evitar derrames, la altura se propone un 15% mas grande

dando $h = 2.49 \text{ m}$. Por lo anterior se propone un tanque de $d = 1.60 \text{ m}$ y $h = 2.50 \text{ m}$ siendo su volumen real de 5.02 m^3 .

El material de construcción será de acero inoxidable 316 ya que no se ve afectado como el 304 por la corrosión.

La presión de trabajo permisible de este tanque abierto a la atmósfera según el código ASME debe tener un espesor mínimo de 0.188 (3/16) pulgadas. Debido al esfuerzo por agitación, se propone un espesor de 0.3125 (5/16) pulgadas.

$$\text{Si } p = SEt/(R + 0.6t)$$

donde p = presión permisible, S = esfuerzo permisible (16100 psi), E = eficiencia de soldadura (0.75), R = radio del recipiente (63 pulgadas), t = espesor de la placa (0.3125 pulgadas).

$$\text{Entonces } p = (16100)(0.75)(0.3125)/(63 + 0.6 \cdot 0.3125) = 59.7 \text{ psi} = 4.1 \text{ Kg/cm}^2.$$

DECANTADOR

El volumen máximo de líquido a manejar en este equipo será de 1.38 m^3 (0.32 m^3 de agua y 1.06 m^3 de xileno).

Se propone que el decantador deba reflujar xileno al reactor antes que 1/3 del xileno total se halla condensado.

$$\text{Entonces } 1.06 \cdot 0.30 = 0.35 \text{ m}^3.$$

Como el agua queda en la parte de abajo del decantador (debido a la diferencia de densidades entre el agua y el xileno) se colocará una salida para el xileno a unos 0.10 m sobre el nivel máximo de agua para evitar que el agua retorne al reactor.

Dando al volumen de líquido a manejar un margen de seguridad de un 30% el volumen será de 1.8 m^3 . Entonces, las dimensiones de la parte cilíndrica del recipiente, estarán dadas por una relación de $h/d = 2$, dando como resultado $d = 1.05 \text{ m}$ y $h = 2.10 \text{ m}$. Se propone un $d = 1.0 \text{ m}$ y $h = 2.3 \text{ m}$, dando un volumen real de 1.80 m^3 .

Si se le adicionan cabezas torosféricas, el volumen de cada una será $V = 0.089*d^3 = 0.089 \text{ m}^3$. Su volumen total $0.089*2 = 0.18 \text{ m}^3$.

El volumen total del decantador será $1.8 + 0.18 = 1.98 \text{ m}^3$.

La altura máxima que alcanzará en la parte cilíndrica el agua, se encontrará al obtener el volumen que se almacenará en esa parte. Este se encuentra por la diferencia entre el volumen total de agua a recopilar y el volumen de una de las cabezas del recipiente. Entonces $0.327 - 0.089 = 0.238 \text{ m}^3$.

Si $V = 0.24 \text{ m}^3$ con $d = 1 \text{ m}$ la altura será $h = 0.30 \text{ m}$. Teniendo este dato, se obtiene la altura que debe tener la salida de xileno hacia el reactor, en la parte cilíndrica del decantador la cual es $h = 0.30 + 0.10 = 0.40 \text{ m}$. Para que haya reflujos de xileno a la hora de haber iniciado la condensación de este, ya deberá haber algo del mismo dentro del reactor. Esta cantidad, se obtiene de encontrar la diferencia entre la altura de la salida del decantador al reactor y la altura de agua alcanzada en 1 hora en la parte cilíndrica del decantador. Esta cantidad de agua para 1 hora es $0.325 \text{ m}^3 * 0.6/2 = 0.0975 \text{ m}^3$ (el 60% del agua es recopilada en las 2 primeras horas del proceso). El volumen en la parte cilíndrica, es $0.0975 - 0.089 =$

0.0085 m^3 . Si $d = 1 \text{ m}$ entonces $h = 0.01 \text{ m}$. De manera que la altura de xileno que debe haber en el decantador es de 0.39 m lo que equivale a 0.30 m^3 . Ello justifica el margen de seguridad dado inicialmente.

El material de construcción será acero inoxidable 316 de 0.188 (3/16) pulgadas. Para encontrar la presión permisible, se tomarán a $S = 16100 \text{ psi}$, $E = 0.75$, $R = 19.7$ pulgadas y $t = 0.188$ pulgadas. Lo anterior, da como resultado $p = 114.6 \text{ psi} = 7.9 \text{ Kg/cm}^2$.

Puede considerarse el uso de acero al carbono pero el tiempo de vida puede reducirse, debido a la atmósfera corrosiva en que se trabaja.

DIMENSIONES DE PARTE CILINDRICA

Diámetro = 1 m

Altura = 2.3 m

Volumen = 1.8 m^3

Altura salida de xileno = 0.40 m

DIMENSION DE LAS CABEZAS TOROSFERICAS

Volumen = 0.089 m^3

$V_{\text{volumen total}} = 0.178 \text{ m}^3$

DISEÑO DEL TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE XILENO

El volumen total de xileno está dado por $1.06 + 0.30 = 1.36 \text{ m}^3$ o aproximadamente 1.4 m^3 . Dando un margen de seguridad de un 25% debido a futuros incrementos de volumen y por seguridad, debido a vapores del solvente. Entonces el volumen será 1.75 m^3 y con $h/d = 2$ tenemos que $d = 1.06 \text{ m}$ y $h = 2.12 \text{ m}$. Se propone un recipiente con $d = 1.1$ y $h = 2.0 \text{ m}$ dando un volumen real de 1.90 m^3 .

El material de construcción, lo mismo que el decantador, se sugiere que sea

de acero inoxidable 316 de 0.188 (3/16) pulgadas. La presión permisible de 52.29 psi = 3.60 Kg/cm².

DISEÑO DEL TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE PROPILENGLICOL

Se tiene un volumen de aproximadamente 1.5 m³ dando un factor de seguridad de un 15% se obtendrá un volumen de 1.73 m³ el cual es aproximadamente igual al anterior. Por lo mismo se propone que las dimensiones sean las mismas. El material de construcción puede ser de acero al carbono ya que el propilenglicol no posee las propiedades corrosivas que tiene el xileno.

DISEÑO DE LA BOMBA DE VACIO

Se sugiere utilizar un vacío de 74.21 KPa (8 pulgadas de mercurio) ya que con esta presión no se perderá ningún reactivo por evaporación. Así, las presiones serán:

Presión de succión = 74.21 KPa

Presión de descarga = 101.30 KPa

El flujo de gas y vapores a mover es:

GAS

56.8 m³/h de dióxido de carbono (0.02 pie³/min/gal)

VAPORES

Si la densidad promedio del azeótropo es 0.8957 Kg/l y el flujo másico es de 397 Kg/h (310 Kg de xileno y 87 Kg de agua) entonces el flujo volumétrico es $397/0.8957 = 443.23$ l/h = 0.44 m³.

Así, gas + vapores = 57.24 m³/h.

Es conveniente la utilización de una bomba de anillo líquido ya que proporciona el enfriamiento necesario durante la compresión del gas, para llevar a cabo un proceso isotérmico. Para este proceso isotérmico, la potencia del motor a utilizar

$$\begin{aligned}
 \text{lo da la ecuación } KW &= 2.78 \cdot 10^{-4} Q_p \ln(p_2/p_1) = \\
 &= 2.78 \cdot 10^{-4} (57.24)(74.21) (\ln(101.3/74.21)) = \\
 &= 0.37 \text{ KW (0.49 HP)}
 \end{aligned}$$

Si la bomba tiene una eficiencia de 65% y el motor una eficiencia de 70% entonces la potencia requerida será $= 0.37 / (0.65 \cdot 0.70) = 0.81 \text{ KW (1.08 HP o aproximadamente 1.5 HP)}$

La atmósfera no es altamente corrosiva, por lo que se estima que el material de construcción de la bomba pueda ser acero al carbono.

DISEÑO DEL TANQUE DE ALMACENAJE DE DIOXIDO DE CARBONO

Sabemos que el flujo de dióxido a utilizar, es de $56.8 \text{ m}^3/\text{h}$. Cada reacción, puede durar (según el número de ácido que se quiera obtener) desde 10 hasta 12 horas. Si se pretende obtener una resina como la elaborada en este trabajo el tiempo es de 6 a 7 horas. Entonces $56.8 \cdot 7 = 397.6 \text{ m}^3$ son los necesarios para una reacción. Si se programaran 3 reacciones semanales (1 día de proceso y otro de limpieza) se necesitarán 1192.8 m^3 de dióxido de carbono. Esta será la capacidad instalada del tanque contenedor.

Este equipo deberá ser cotizado, diseñado e instalado por una empresa que maneje gases industriales y que pueda proveer esta cantidad semanalmente.

DISEÑO DEL AGITADOR DE REACTOR DE ESTERIFICACION

El sistema de agitación del reactor, será dimensionado utilizando relaciones que presenta la literatura (8). Si

D_t = diámetro del tanque o recipiente

D_a = diámetro del agitador

E = altura del agitador respecto del fondo del recipiente

L = longitud de las palas del agitador

W = altura de las palas del agitador

P = potencia del motor del agitador

N_p = número de potencia

n = revoluciones por segundo (en nuestro caso se utilizarán menos revoluciones por minuto que las sugeridas en los antecedentes ya que se pretende utilizar un motoreductor para obtener la velocidad deseada)

δ = densidad del fluido

u = viscosidad del fluido

N_{re} = número de Reynolds

Siendo en este caso $D_a = 0.63$ metros, $n = 1.33$ r/s (80 rpm),

$\delta = 1150$ Kg/m³, $u = 2000$ cP = 2 Pa*s el $N_{re} = D_a^2 n / u = 307.41$.

Utilizando la gráfica de N_{re} vrs. N_p (8) nos proporciona un valor para el $N_p = 4$.

La potencia del motor del agitador es dado por la ecuación

$P = N_p n^3 D_a^5 \delta / g_c$ donde g_c para el sistema internacional es 1. Por tanto $P = 4(1.33)^3(0.63)^5(1150) = 1109.93$ W = 1.11 KW (7.6 HP). Si la eficiencia del motor es de 0.7 entonces la potencia requerida es de 1.59 KW (10.85 HP o aproximadamente 11 HP).

Utilizando las relaciones de la literatura $D_a/D_t = 1/3$, $E/D_a = 1$, $L/D_a = 1/4$, $W/D_a = 1/5$, $H/D_t = 1$, $J/D_t = 1/12$ así, $D_a = 0.63$ m, $D_t = 1.90$ m, $E = 0.63$ m, $L = 0.16$ m, $W = 0.13$ m, $J = 0.16$ m.

DISEÑO DEL AGITADOR DE TANQUE DE ADELGAZAMIENTO

Utilizando las relaciones que la literatura proporciona para el cálculo de la potencia para un motor de agitador, se tiene que

Si $d_{\text{reactor}} = 1.9$ m y el agitador debe ser 1/3 de este. Entonces el diámetro del

agitador es 0.63 m. Debe agitar a 80 rpm = 1.33 r/s un líquido de 1150 Kg/m³ de densidad y viscosidad de 1000 Cp (1 Pa*s).

$$\text{Siendo el } N_{Re} = d^2 \cdot n \cdot \rho / \mu = (0.63)^2 \cdot 1.33 \cdot 1150 / 1 = 607.1$$

Dando un $N_p = 4$ (8)

La potencia será

$$P = 4 \cdot 0.63^5 \cdot 1.33^3 \cdot 1150 / 1000 = 1.07 \text{ KW} = 7.31 \text{ HP}$$

Con una eficiencia de 0.8 $P = 1.34 \text{ KW}$ (9.13 HP o aproximadamente 9.5 HP).

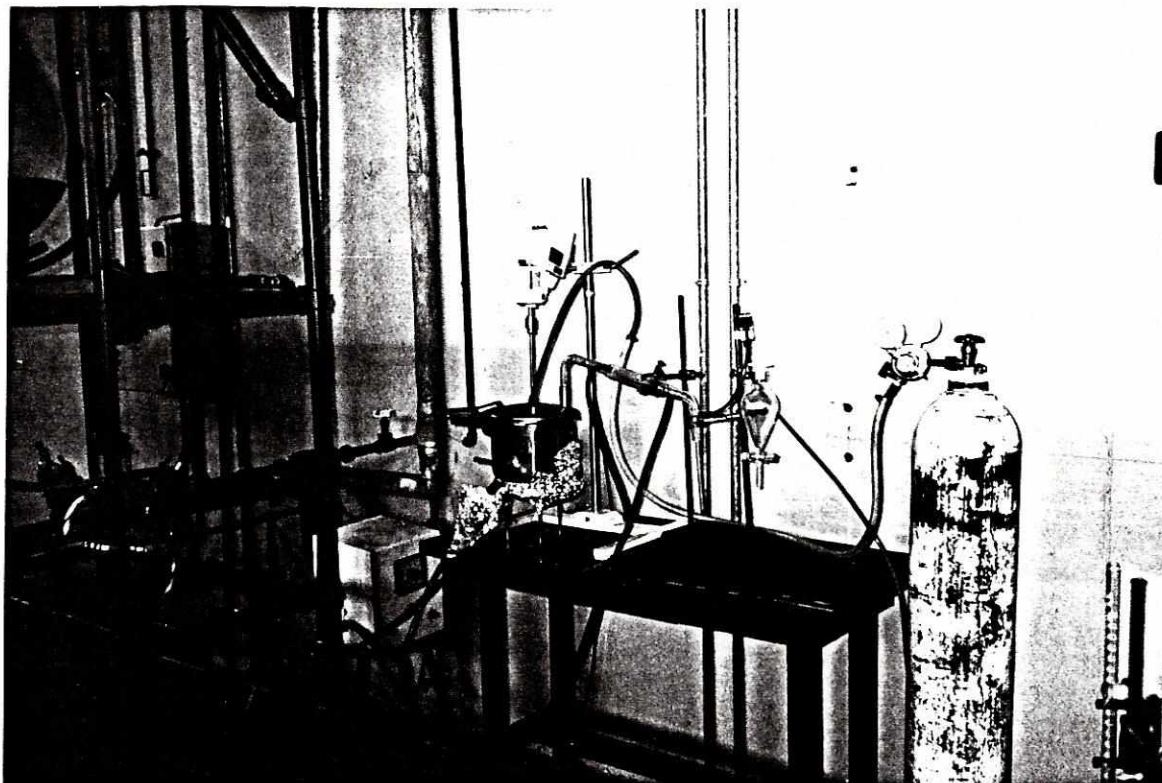
Además $D_a = 0.53 \text{ m}$, $D_t = 1.6 \text{ m}$, $E = 0.53 \text{ m}$, $L = 0.13 \text{ m}$, $W = 0.11 \text{ m}$, $J = 0.13 \text{ m}$.

DISEÑO DE ALIMENTADOR DE ANHIDRIDOS AL REACTOR DE ESTERIFICACION

La utilización de un alimentador de tornillo proporciona una alimentación controlada y un sello del reactor hacia la atmósfera, dando como resultado una pérdida mínima de la atmósfera inerte que se tiene dentro del reactor en el momento de adicionar los sólidos. Teniendo en cuenta que la masa máxima a manejar es de 1333 Kg (anhídrido ftálico) y previendo un aumento, se dimensiona en base a una masa de 1500 Kg (0.68 ton). Se sugiere hacer la adición de los sólidos a un flujo de 4 ton/h para poder adicionar al reactor el anhídrido ftálico en un máximo de 10 minutos.

Según la Tabla 7-6 Perry's Handbook el tornillo será de 2 pulgadas de diámetro, utilizando un motor de 4.8 HP (aproximadamente 5 HP) a 40 rpm aproximadamente. El material de construcción será acero inoxidable 316.

Este sistema estará colocado en la tapa del reactor. El material puede descargarse en una tolva que conecte al alimentador o utilizar un transportador de cajilones para llevar el sólido de la parte inferior al alimentador de tornillo.

C. FOTO DEL EQUIPO DE PLANTA PILOTO

D. DIAGRAMA DEL EQUIPO DISEÑADO

