

## **PRODUCCIÓN DE POLIETILEN TEREFALATO**

## INTRODUCCIÓN

El presente trabajo es el diseño preliminar de una planta para la producción de POLIETILEN TEREFALATO (PET) por policondensación a partir de Ácido tereftálico y de Monoetilenglicol en presencia del catalizador Trióxido de Antimonio, bajo ciertas condiciones de presión y temperatura.

La policondensación es la forma de obtener el polímero por medio de reactivos polifuncionales mediante reacciones de condensación y la eliminación permanente de una molécula sencilla. El polímero crece a través de un mecanismo por etapas en el cual primero se obtiene el dímero, luego el trímero, hasta el n-mero.

En este trabajo se pretende aplicar de una forma más real los conocimientos adquiridos tanto en el curso de diseño de reactores como en las diferentes asignaturas relacionadas y vistas en el transcurso de la carrera.

El proyecto tiene especial importancia cuando a través de él es posible comprender la estructura básica de un diseño preliminar para un reactor químico y los aparatos que apoyan su funcionamiento.

## **PROYECTO PRODUCCIÓN DE PET**

### **INFORMACIÓN GENERAL**

Producción mundial.

La preparación de fibras artificiales, ha crecido para convertirse en el 45% de la producción mundial de fibras. En 1981 se produjeron a nivel mundial  $14 \cdot 10^6$  t de fibras sintéticas y  $17 \cdot 10^6$  t de fibras naturales.

Los poliésteres son hoy los plásticos de mayor producción en el mundo y los de mayor crecimiento de consumo. En 1997 se produjeron a nivel mundial un total aproximado de 21 millones de toneladas, esperándose que para el 2007 el consumo mundial supere los 36,5 millones.

### **UTILIZACIÓN O APLICABILIDAD DEL PRODUCTO.**

El PET (*polietilentereftalato*) es un tipo de plástico, formado por moléculas engarzadas en largas cadenas que, a su vez, se enredan entre sí. El proceso por el cual las moléculas se engarzan entre sí se denomina *polimerización*. En el caso del PET esta reacción de polimerización se denomina *policondensación*.

A los materiales surgidos de la policondensación de un ácido y alcohol se les denomina poliésteres. El poliéster se define técnicamente, según las normas ISO y UNE, como un *polímero de macromoléculas lineales cuya cadena contiene un 85% en peso de un éster de un diol y del ácido tereftálico*. En el caso del PET el diol es el etilenglicol. Tanto este último como el mencionado ácido tereftálico provienen del petróleo, lo que permite asegurar que el PET es casi en un 100% un producto petrolífero.

En función del nivel de ordenación de las cadenas de moléculas se obtienen diferentes de grados de cristalinidad. Así, un PET totalmente cristalino presenta estas cadenas perfectamente ordenadas, lo que le confiere una elevada resistencia mecánica y térmica, mostrando un color blanco-marfil opaco. Si, por el contrario, el PET presenta estas cadenas totalmente desordenadas, se trata de un PET amorfo cuya principal característica es su gran transparencia, en detrimento de sus propiedades térmicas y mecánicas.

El PET se descubrió en 1940 en Inglaterra, pero no fue desarrollado comercialmente hasta 1947.

El PET es un material termoplástico, lo que significa que puede fundirse o solidificarse en función de la temperatura. Existe un número muy amplio de aditivos y de procesos posteriores a la policondensación que se introducen en el proceso de fabricación, según el uso al que esté destinado el material, a fin de mejorar sus propiedades y ampliar el número de aplicaciones.

Las más importantes líneas de productos de PET son tres: el PET de grado textil, el PET de grado botella y el PET de grado film.

La primera aplicación industrial del PET fue la textil, allá por los años de la Segunda Guerra Mundial, para reemplazar fibras naturales como el algodón o el lino. A diferencia de otras fibras sintéticas, al poliéster (nombre común con el que se denomina al PET de grado textil) se le reconocieron desde el primer momento unas excelentes cualidades para el proceso textil, entre las que cabe destacar su alta resistencia a la deformación y su estabilidad dimensional, además de otras propiedades como el fácil cuidado de la prenda tejida (lavado y secado rápidos sin apenas necesidad de planchado). Presenta también algunas limitaciones, tales como su difícil tintura, la formación de *pilling* (bolitas), la acumulación de electricidad estática y el tacto duro de los tejidos, problemas estos para los ya se han desarrollado soluciones eficaces.

Ya sea como filamento continuo o como fibra cortada, el PET se encuentra hoy situado en cabeza de los polímeros textiles. Se emplea para la producción de fibras de confección (es muy utilizado en mezclas de diversos porcentajes con el algodón) y para rellenos de anoraks, edredones o almohadas, además de manufacturarse con él tejidos industriales de sustentación para cauchos, lonas, bandas transportadoras y otros numerosos artículos.

A pesar de que sólo hace unos pocos años de su desarrollo, el PET de grado botella se halla actualmente en la vanguardia de la industria europea del envasado. La primera comercialización de este PET se llevó a cabo en los Estados Unidos, produciéndose en Europa a partir de 1974. Desde entonces ha experimentado un gran crecimiento y una continua demanda, debida principalmente a que el PET ofrece unas características

extraordinarias en cuanto a resistencia contra agentes químicos, gran transparencia, ligereza, menores costes de fabricación y comodidad en su manejo (lo cual conlleva un beneficio añadido para el consumidor final), además de presentar indudables ventajas para el medio ambiente.

Aunque comúnmente se asocia con el embotellado de las bebidas gaseosas, el PET tiene infinidad de usos dentro del sector. Su más reciente y exitosa aplicación ha sido en el envasado de aguas minerales, habiendo copado prácticamente el mercado en detrimento del PVC.

También se ha comenzado a utilizar el PET para el envasado de productos farmacéuticos, de droguería o alimenticios como salsas, mermeladas, miel... Su próximo reto es el envasado de leche y, sobre todo, de cerveza, mercados donde ya se han emprendido pequeñas pero decididas aproximaciones.

El PET se utiliza también en gran cantidad para la fabricación de film: en la práctica, todas las películas fotográficas, de rayos X, de vídeo y de audio están hechas de PET.

### **Ventajas del producto**

El PET está sustituyendo de forma muy rápida a diversos materiales (ha hecho desaparecer prácticamente del mercado de envases al PVC), debido a sus ventajas económicas y medioambientales.

El PET permite un gran aprovechamiento de la materia prima: con 100 Kg. de petróleo pueden fabricarse, por ejemplo, más de 1000 botellas de PET de un litro, en contra de los 230 Kg. de petróleo necesario para la fabricación de 1000 botellas de cristal de idéntica capacidad.

Asimismo, la tecnología actual permite que la cantidad de PET utilizada para fabricar un envase individual sea hoy un 30 % menor que hace diez años, ayudando esta reducción al ahorro de energías naturales a la vez que se reduce el peso de los residuos.

Debido a que los envases y fibras de PET son mucho más ligeros que sus alternativas, un camión puede transportar hoy un 60 % más de producto y un 80 % menos de embalajes, con lo que ahorra un 40 % de carburante y produce menos contaminación.

El reciclado de materiales regenerables es un factor clave para reducir el impacto de los residuos sólidos urbanos sobre el medio ambiente. Y también en este aspecto el PET juega un papel destacado, ya que se recicla de manera muy sencilla. Los envases pueden reutilizarse un gran número de veces, admitiendo también el material su reprocesado para convertirlo en otro tipo de envase o en fibras industriales o de relleno. De las 55000 toneladas de PET recogidas para reciclar en 1996, se espera pasar a 622000 toneladas en el año 2002.

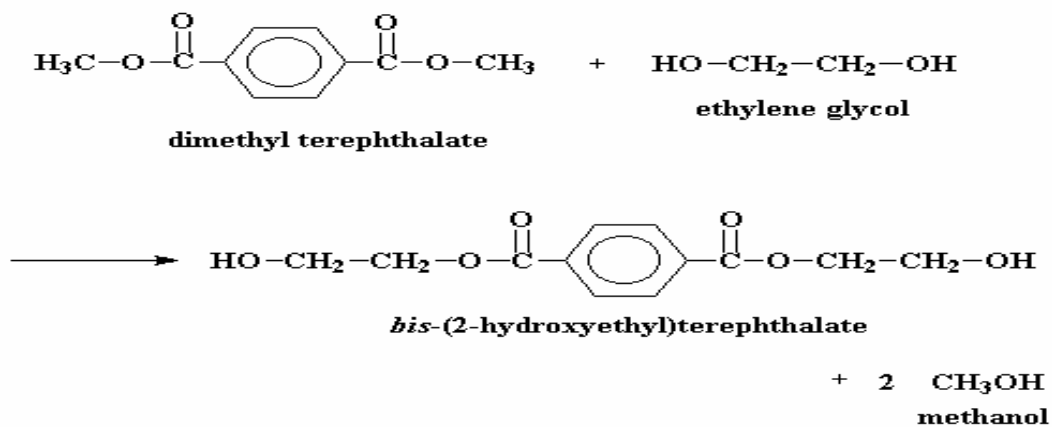
A diferencia de otros plásticos, el PET es un compuesto químico de gran pureza (esencialmente carbono, hidrógeno y oxígeno), lo cual significa que en caso de combustión el PET arde sin desprender gases tóxicos ni generar residuos. La energía térmica liberada en este proceso, similar a la producida por el carbón, puede aprovecharse siendo convertida en energía eléctrica.

#### MÉTODOS DE SÍNTESIS Y CUAL ES EL MAS USADO.

Existen dos métodos:

1. Transesterificación: Reacciona tereftalato de dimetilo con etilenglicol por intercambio estérico, a unos 150 °C para la formación del monómero ( bis- (2-hidroxietyl) tereftalato BHET) y algunos oligómeros.

El monómero se forma a una temperatura de 200 °C y presión atmosférica. El subproducto es el metanol se destila y se remueve constantemente.

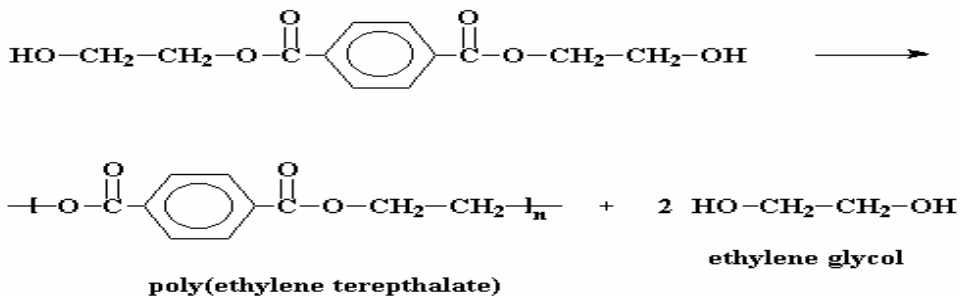


El monómero es polimerizado usualmente en la presencia de trióxido de antimonio que es el catalizador en un reactor de pre-polimerización con un grado de polimerización (DP) de aproximadamente 30. La viscosidad de la mezcla de reacción de pre-polimerización alcanza aproximadamente 5 Pa\*seg.

El producto es entonces pasado al tercer paso (final de la policondensación) donde este es mas polimerizado a un DP aproximadamente de 100 usando alto vacío y un sistema de agitación especial.

## 2. Esterificación :

El polímero poliéster se produce comercialmente en dos pasos, proceso de polimerización que es la formación de monómero por esterificación de Ácido tereftálico con Etilenglicol teniendo como subproducto el agua; seguido por la policondensación removiendo el exceso de glicol.



Este será el proceso utilizado para la producción de polietilentereftalato (PET) porque el Ácido tereftálico ha reemplazado el dimetil tereftalato por :

- ✓ las ventajas en el proceso,
- ✓ La calidad del polímero.
- ✓ Se reducen los costos de producción.
- ✓ El consumo de energía es mas bajo.
- ✓ El exceso de glicol es menor.
- ✓ La eficiencia de la reacción es mejor .
- ✓ y se reducen los requerimientos de catalizador.

## **ORIGEN Y ACCESIBILIDAD A LA MATERIA PRIMA.**

Ácido tereftálico : sólido muy fino (talco), producido por la empresa mexicana tereftalatos Mexicanos S.A. (TEMEX) o PETROCELL S.A. Las materias primas utilizadas en su fabricación son el p-xileno y el metanol. Viene empacado en sacos de 1000 Kg de peso neto. Se debe proteger de la humedad y otros contaminantes que afecten su composición. (Ver anexo hoja técnica).

Monoetilenglicol : Líquido aceitoso, incoloro y soluble en agua a temperatura ambiente. Es suministrado en carro tanques por la Shell Colombia y la Unión Carbide principalmente. (Ver anexo hoja técnica)

## **TIPOS DE REACTORES QUE SE UTILIZAN**

Anteriormente las plantas para la producción de PET, se basaban en un proceso batch en el cual se formaba el monómero y se trasladaba a un segundo reactor para la polimerización. El proceso batch es todavía empleado en plantas de producción baja.

La mayoría de las empresas con producción grande hoy en día usan sistemas de polimerización continua.

Los sistemas continuos a gran escala muestran gran ventaja sobre las operaciones periódicas porque es menor el equipo y el trabajo que ese necesitan para producir grandes cantidades.

Los productos de alto peso molecular se producen mas fácilmente en procesos continuos.

## **CRITERIOS DE SELECCIÓN Y MANEJO DEL CATALIZADOR.**

Durante la policondensación, el trióxido de antimonio o triacetato de antimonio son los catalizadores mas usados en la industria. Unas pocas industrias usan oxido de germanio, pero según los reportes en la literatura no es tan efectivo como el trióxido de antimonio.

El catalizador se adiciona solamente en la polimerización, si se agrega en mayor cantidad hace que la luminiscencia del polímero disminuya dando un color verdoso y si se agrega en menor cantidad la reacción de polimerización no se lleva cabo o es muy lenta. El catalizador influye bastante en el color.

La actividad del catalizador aumenta con el progreso de la reacción de polimerización.



## DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

a) *Etapa de premezclado* : En esta etapa se busca obtener una suspensión entre el ácido tereftálico y el etilenglicol, esto se logra mediante agitación. El premezclador es un tanque de acero inoxidable que posee un agitador en forma axial. El tiempo de premezcla es de 35 minutos mínimo.

b) Después del premezclado viene la etapa de *esterificación*. Es la etapa en la que ocurre la reacción del ácido tereftálico con el etilenglicol.

Aquí se produce el monómero 2-bis-hidroxietiltereftalato (BHET) y agua. Los parámetros que deben tenerse en cuenta en la reacción son : calor, agitación, presión, y evacuación de agua. La temperatura a la cual se realiza la reacción es 260 °C.

El retiro de agua a medida que se forma, contribuye a aumentar la velocidad de reacción, si no se retira su presencia inhibe la acción del catalizador en la etapa de polimerización. El reactor está comunicado en la parte superior con una columna de destilación; aquí se separa el vapor de agua producido en la reacción el cual es recibido por un condensador que lo descarga en un tanque. El tiempo de reacción es de 140 minutos.

c) *Etapa de polimerización* : Es la etapa donde se produce el polímero PET a partir del monómero proveniente del esterificador.

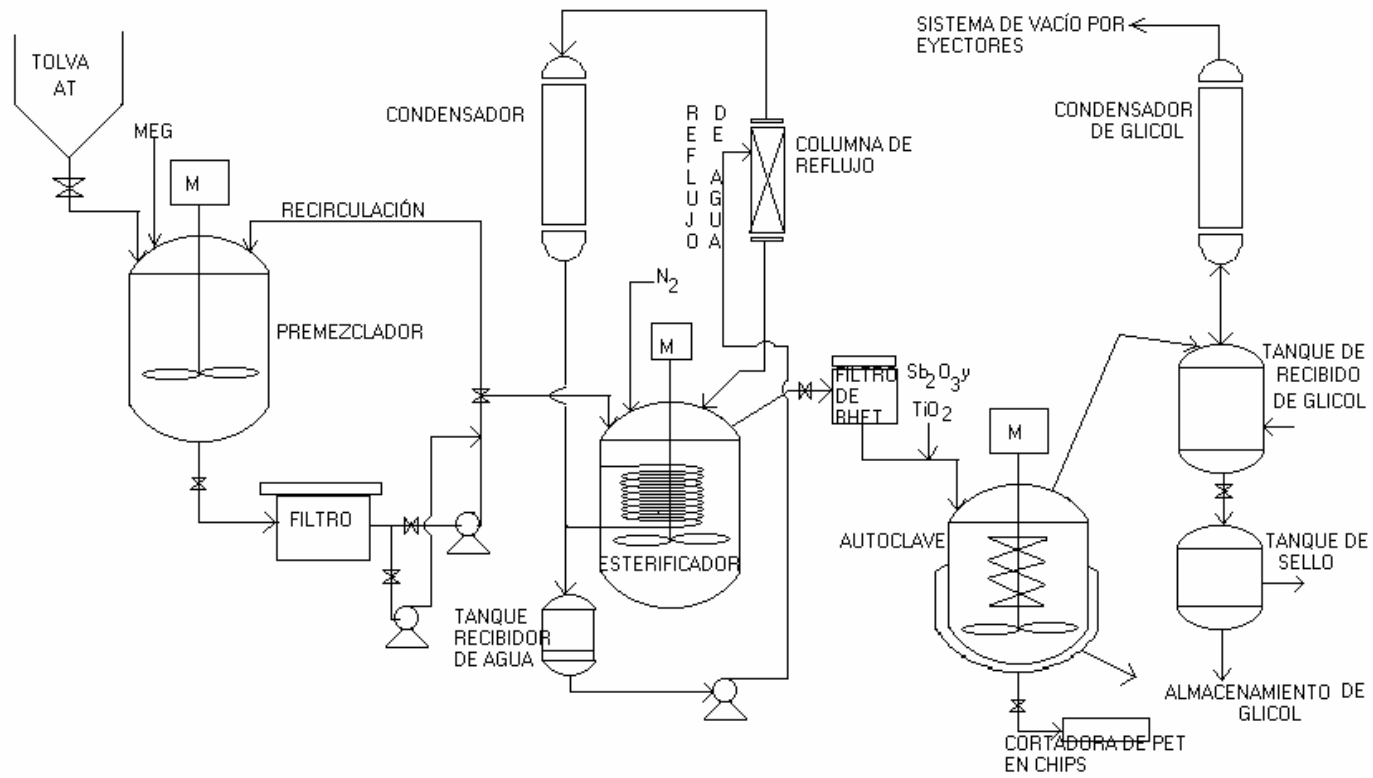
La temperatura debe mantenerse entre 290° C para evitar que se degrade el polímero. Para lograr los objetivos de calidad y productividad especificadas, se debe controlar estrictamente la temperatura, vacío, agitación y evacuación de vapores de etilenglicol.

Los vapores de etilenglicol que se desprenden de la reacción de polimerización, pasan por un ducto que los conduce a un tanque receptor. De allí los vapores pasan al condensador donde en forma líquida bajan nuevamente al tanque receptor ; este etilenglicol recuperado se utiliza nuevamente en el proceso.

La etapa de polimerización dura aproximadamente 165 minutos.

Cuando se tiene el polímero listo, se pasa a la extrusora que consiste en una boquilla localizada en la parte inferior del reactor de la polimerización. La máquina contiene unas boquillas rociadoras de agua, las cuales enfrían el polímero. De allí pasa a la cortadora para obtener los chips.

## DIAGRAMA DE FLUJO



## EXIGENCIAS EN CUANTO A LA CALIDAD DE PRODUCTO

DENSIDAD	: 1.22 gr/lt
CALOR LATENTE DE FUSIÓN	: 90- 16 cal/gr
PUNTO DE FUSIÓN	: 265 °C
ÍNDICE DE REFRACCIÓN	: 1.64 (25°C)
CALOR ESPECÍFICO DEL POLÍMERO FUNDIDO	: $C_p = 0.3243 + 5.65e - 4 * T(^{\circ}C)$ RANGO (270 – 290°C)
VISCOSIDAD COMO FUNCIÓN DEL PESO MOLECULAR DEL POLÍMERO FUNDIDO	: $h = k * M_w^{3.4}$
VISCOSIDAD INTRÍNSECA COMO FUNCIÓN DEL PESO MOLECULAR EN O-CLOROFENOL (25°C)	: $[h] = 1.7E - 4 * M_n^{0.83}$
VISCOSIDAD DEL PET FUNDIDO COMO UNA FUNCIÓN DE LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA Y DE LA RATA DE CORTE	: $m = 2.914 * [h]^{4.818} * g^{-0.15e^{\frac{0.5210}{T}}}$
PESO DE LA UNIDAD MONOMÉRICA	: 192.192 gr/mol
GRADO DE POLIMERIZACIÓN	: 107
VISCOSIDAD INTRÍNSECA	: 0.645
PESO MOLECULAR	: 20605.6 g/mol

\* Ecuación de Mark – Houwink. Fundamentals of polymer science and engineering. ANIL, KUMAR.

## PLACAS DE POLIETILENTEREFTALATO (PET)

### PROPIEDADES

#### Propiedades de las placas:

- Excelente transparencia y brillo.
- Químicamente estables.
- Apropriadas para aplicaciones en contacto con alimentos. Cumplen con las regulaciones de la F.D.A. y la B.G.A.
- Alta resistencia al impacto y a la rotura
- Termofomables. No requieren secado previo.
- Excelente resistencia al fuego. No transmiten la llama.
- Reciclables. Respetuosas con el medio ambiente. Totalmente combustibles, sin emisión de sustancias tóxicas que contaminen en vertederos.
- Reducen la transmisión del ruido

#### Estabilidad dimensional al calor

Los artículos fabricados con este producto no deben exponerse en uso continuado a temperaturas superiores a 65/70 °C, en función de su aplicación.

#### Envejecimiento

El componente ultravioleta de los rayos solares ocasiona una degradación en todos los plásticos en general. Esta degradación depende de las condiciones de exposición, es decir, de la duración real de la exposición a la luz solar, de la inclinación de la placa con respecto a los rayos solares, de la temperatura y humedad y de la intensidad de esos mismos rayos solares (coordenadas geográficas). La degradación se pone de manifiesto por

un progresivo amarilleamiento, una disminución en la transmisión de luz y una pérdida de las propiedades mecánicas.

Las placas de PET no están protegidas contra la acción de los rayos solares, sin embargo, el propio material en sí ya posee una cierta resistencia a la intemperie por lo que puede utilizarse en aplicaciones exteriores en lugares en los que la acción de los rayos solares no incida de forma permanente sobre la placa y sea de baja intensidad. La resistencia al ataque químico de la lluvia ácida, humos de escape de motores diésel y aire con cierta salinidad. Los compuestos aromáticos producen diversas reacciones.

#### Resistencia Química

Las placas de PET en general resisten a la mayoría de ácidos, alcoholes y sales, así como a los plastificantes. También son resistentes a hidrocarburos como el xileno, los aceites minerales y el petróleo. La resistencia a los hidrocarburos

por lo que las placas de PET son aptas para el uso en contacto con alimentos y para aplicaciones médicas.

#### En contacto con alimentos y usos sanitarios

Las placas de PET cumplen con los requisitos de la F.D.A. (Food and Drug Administration, USA), y la B.G.A. (Bundesgesundheitsamt, Germany), normas para el contacto con alimentos. El PET es inodoro e insípido,

Las placas de PET pueden ser esterilizadas con rayos gamma o con óxido de etileno.

#### Aplicaciones

- Acristalamientos de Seguridad.
- Señales y letreros.
- Protección de maquinaria.
- Máquinas expendedoras y recreativas.
- Displays y demás elementos de publicidad.
- Mobiliario urbano (antivandálico).

## + MANIPULACION

### Limpieza

Limpiar las placas con una solución de agua tibia con un poco de jabón neutro y aclarar con agua utilizando para ello

una esponja muy suave o una gamuza.

### Corte

#### **Corte con sierra:**

Los tipos de sierra comunes en carpintería de madera o metálica dan buen resultado para sawar placas de PET: de disco, de cinta, de sable, de vaivén, de desbaste y de mano. Las sierras de disco o de cinta producen mejores cantos y pueden realizar casi todas las operaciones de corte.

La forma de hoja tiene un papel importante en el serrado de plásticos. Es preferible una cinta de sierra con dientes separados porque el espacio vacío facilita la salida de la viruta del corte. Los mejores resultados se obtienen con dientes sin inclinación y algo triscados. Para que el plástico no se funda ni se agriete, la hoja debe de estar muy afilada y la guía ha de colocarse muy cerca del corte para reducir la vibración.

#### **Corte a Troquel:**

La placa de PET se puede cortar satisfactoriamente a troquel con cuchillas de acero (hasta 2 mm.). La cuchilla debe cambiarse o afilarse con bastante frecuencia.

La prensa para cortar a troquel debe ajustarse de forma que la carrera atraviese completamente la placa de plástico y se detenga antes de que se melle la cuchilla

### Pulido

Se necesita un cepillado previo para eliminar las marcas de corte del disco de sierra.

Puede utilizarse discos rotatorios de tejido rígido con pasta de pulir.

Discos rotatorios de tejido suave con pasta de pulir para el acabado final.

También se puede realizar el pulido a la llama con un soplete de propano normal o un soldador de nitrógeno caliente, manteniendo con precisión la distancia exacta entre la placa y la fuente de calor. Si se acerca mucho, se corre el riesgo de blanquear la superficie o que el material se ponga demasiado fluido.

### Adhesivos

A causa de la excepcional resistencia química de las placas de PET no es posible usar adhesivos con disolventes.

Los detalles acerca del amplio rango de adhesivos apropiados puede solicitarlos al Departamento Técnico de RESOPAL.

### Termoformado

Consultar a nuestro Departamento Técnico.

### Doblado

#### **Doblado en Frío:**

Las placas de PET inferiores a 3 mm pueden ser dobladas en frío mediante equipos normales utilizados para plancha

#### **Doblado con Alambre Incandescente:**

Los equipos estándar de doblado con alambre incandescente a 2 caras pueden utilizarse

### Decoración

Algunas tintas de impresión pueden presentar cierta dificultad para adherirse a la placa de PET debido a su alta resistencia a los disolventes.

Contacte con el Departamento Técnico de RESOPAL para tener una lista de las tintas de impresión más adecuadas.

### Transporte

La suciedad y los ángulos cortantes pueden perjudicar la superficie en caso de frotamiento

En las operaciones de carga y descarga evitar que las placas se deslicen una encima de otra.

Durante el transporte usar siempre palets, planos y estables, bloqueando las placas contra los deslizamientos.

Levantarlas a mano o mediante elevadores de ventosa.

### Almacenamiento

Una posición incorrecta durante el almacenamiento puede producir deformaciones a veces permanentes

No almacenar las placas de PET directamente a la luz solar o en condiciones de elevada humedad o temperatura ya que puede afectar negativamente a la adhesión del film de protección.

Poner las placas horizontalmente en palets, o verticalmente en estanterías.

Las placas tendrán que estar completamente apoyadas en toda su área.

CARACTERÍSTICAS	NORMA	UNIDAD	VALOR
<b>FÍSICAS</b>			
Densidad	ISO 1183	g.cm <sup>-3</sup>	1,33
<b>MECÁNICAS</b>			
Resistencia a la tracción hasta la deformación	ISO 527	Mpa	59
Resistencia a la tracción hasta la rotura	ISO 527	Mpa	No rompe
Alargamiento hasta la rotura	ISO 527	%	No rompe
Módulo de elasticidad en tracción	ISO 527	Mpa	2420
Resistencia a la flexión	ISO 178	Mpa	86
Resistencia al impacto Charpy con entalla	ISO 179	kJ.m <sup>-2</sup>	(*)
Resistencia al impacto Charpy	ISO 179	kJ.m <sup>-2</sup>	No rompe
Dureza Rockwell, escala M/R			(*) / 111
Dureza a la presión de la bola	ISO 2039	Mpa	117
<b>ÓPTICAS</b>			
Transmisión de luz		%	89
Refracción			1,576
<b>TÉRMICAS</b>			
Temp. máxima de utilización en continuo		°C	60
Temp. Reblandecimiento VICAT (10 N)	ISO 306	°C	79
Temp. Reblandecimiento VICAT (50 N)	ISO 306	°C	75
Temp. Reblandecimiento HD T A (1,8 Mpa)	ISO 75-1,2	°C	69
Temp. Reblandecimiento HD T B (0,45 Mpa)	ISO 75-1,2	°C	73
Coefficiente de Expansión Lineal		x10 <sup>-5</sup> . °C <sup>-1</sup>	<6

PRODUCTO QUÍMICO	COMPORTAMIENTO		
	SATISFACTORIO	REGULAR	INSATISFACTORIO
Aceite mineral	X		
Aceite vegetal	X		
Acetona			X
Ácido Acético	X		
Agua	X		
Aguarrás	X		
Amoniaco			X
Detergentes	X		
Etanol	X		
Gasolina	X		
Glicerina	X		
Metanol		X	
Tolueno	X		

RELACIÓN AL FUEGO		
PAÍS	NORMA	CLASIFICACIÓN
GRAN BRETAÑA	BS 476 Part 7	IV
ALEMANIA	DIN 4102 I	B1
FRANCIA	NFP 92-507	M2



## SEGURIDAD INDUSTRIAL ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DE REACTIVOS Y PRODUCTOS

- **PET:**

### *HOJA DE SEGURIDAD -RESINA DE POLIÉSTER-*

#### 1. Identificación de la Sustancia.

PET:

Para aplicaciones de empaque y otros.

Polímero de poliéster tipo industrial:

Para hilos de alta tenacidad.

Polímero de poliéster:

Para aplicaciones textiles (filamento y fibras)

#### 2. Composición - Información sobre los Ingredientes.

*Composición:*

Polietilen tereftalato:

CAS N° 25038 – 59 - 9.

*Fórmula química:*

HO - [(CH<sub>2</sub>) 2-OOC - C<sub>6</sub> H<sub>4</sub> - COO-]<sub>n</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - OH

#### 3. Identificación de Peligros.

En caso de sobreexposición, puede ser dañino por inhalación, ingestión o por contacto directo con la piel. Puede causar irritación en los ojos y en la piel.

#### 4. Primeros Auxilios.

*Por inhalación:* Respire aire fresco.

*Por contacto con la piel:* Lave con abundante agua.

*Por contacto con los ojos:* En caso de contacto, inmediatamente enjuague los ojos con abundante agua al menos durante 15 minutos. Consulte con un médico.

*Por ingestión:* No es tóxico. Lave boca con agua y consulte con un médico.

*Por contacto con polímero fundido:* Si hay quemaduras, enfríe el material fundido adherido a la piel tan rápido como sea posible con agua fría y acuda a un doctor para remover el polímero adherido.

#### 5. Medidas de lucha contra Incendios.

*Medios de extinción adecuados:* Agua, polvo químico seco o CO<sub>2</sub>.

*Especial exposición al peligro:* Use equipos de aire autocontenido para proteger de inhalación de humo mientras apaga el incendio.

#### 6. Medidas a tomar en caso de Vertido Accidental.

Usar respirador para vapores orgánicos, gafas tipo goggles, botas de caucho y guantes de caucho para trabajo pesado.

Barrer y recoger el gránulo en bolsas para desecho, evitando que se levante polvo. Ventilar el área y lavar el sitio después de que se ha recogido el material completamente.

#### 7. Manipulación y Almacenamiento.

Los gránulos son suministrados en supersacos con bolsa interna de polietileno y bolsa externa de polipropileno. Cada supersaco posee 4 orejas en la parte superior.

Adicionalmente, para su descarga posee dos bocas con sello de seguridad en la parte superior y en la inferior.

#### *Manipulación:*

Los supersacos deben ser manipulados con camiones adecuados o contenedores.

Adicionalmente, para su adecuada manipulación se requiere de montacargas. Para su traslado, deben ser manipuladas de las orejas o con la estiba. No trate de descargar el material por la parte inferior de los supersacos, abriéndolos cuando estos estén izados; en el caso que procedimientos similares sean requeridos, se deben adecuar medidas de protección necesarias.

#### *Almacenamiento:*

Se debe almacenar en un lugar seco, fresco y protegido del sol. Requiere sistema de ventilación. El piso debe ser nivelado y firme.

El arrume debe hacerse colocando los supersacos de los dos primeros niveles uno sobre otro, y el supersaco del tercer nivel apoyado sobre los dos supersacos del segundo nivel.

Deje pasillos libres (de al menos 2.8 m) entre grupos de supersacos para el paso del montacargas o equipo contra incendios y un espacio libre de al menos 0.5 m entre sacos y cualquier rociador.

Las personas no deben escalar los arrumes.

#### 8. Controles de Exposición - Protección Personal.

Es recomendable usar respirador para vapores orgánicos, gafas tipo goggles, botas de caucho y guantes de caucho para trabajo pesado.

#### 9. Propiedades Físicas y Químicas.

*Apariencia:* Gránulos cilíndricos pequeños.

*Olor:* Inodoro.

*Gravedad y densidad específica:* Aprox. 1.35 – 1.40.

*Punto de fusión:* Máx. 260 °C – Max. 500 °F.

*Temperatura de autoignición:* 450 °C - 842 °F.

*Solubilidad en agua:* Insoluble.

#### 10. Estabilidad y Reactividad.

Es estable bajo condiciones normales.

#### 11. Información Toxicológica.

No está clasificada como peligrosa.

#### 12. Informaciones Ecológicas.

*Biodegradabilidad:* No es biodegradable.

#### 13. Consideraciones Relativas a la Eliminación.

*Reciclabilidad:* Es reciclable.

#### 14. Información para el Transporte.

No clasificado como peligroso.

## 15. Información Reglamentaria.

### Aprobaciones:

Las resinas Arnite® son aprobadas para contacto con alimentos, aguas, bebidas gaseosas, aceites, licores, farmacéuticos, etc.

## 16. Otras Informaciones.

### Aplicación:

Aplicación textil y no textil en 100% o en mezclas con otras fibras.

En formas textiles o en fibra son usados para aplicaciones médicas o de higiene íntima.

- **ETILENGLICOL:**

*Nombres:* monoetilenglicol (monoethylene glycol, MEG), etilenglicol, 1,2-etanodiol, alcohol etilénico, alcohol glicólico, 1,2-dihidroxietano, 2-hidroxietano

*Nombres comerciales:* Lutrol 9, Macrogol 400 BPC, Ramp, Tescol, Glygen, Fridex, Ucar 17, Dowtherm SR 1, Norkool, Zerex.

Hidrocarburo de fórmula  $C_2H_6O_2$ . Estructuralmente pertenece el grupo de los dioles, también denominados glicoles. Líquido incoloro, prácticamente inodoro, de sabor dulce, ligeramente viscoso, higroscópico y poco volátil. Completamente miscible en agua, alcoholes alifáticos superiores, ácido acético, acetona, aldehídos y otros.

En la actualidad se utiliza en la fabricación de refrigerantes, anticongelantes, líquidos de frenos, explosivos, resinas alquídicas, fibras y películas de poliéster y tintas de imprenta. Es un disolvente para ésteres y éteres de celulosa. También se emplea en tintes de madera, adhesivos, tintes para cueros, procesos textiles, fluidos descongelantes, humectantes, estabilizantes de tintas y espumas, así como en pinturas especiales y en procesos de extracción.

La mayor parte del etilenglicol se utiliza como anticongelante en motores refrigerados por líquido, en la obtención de fibras poliésteres y en la producción industrial de *polietilentereftalato* (PET).

## Propiedades físicas

Las propiedades físicas más importantes se exponen en la siguiente tabla:

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidad</b>	
Peso molecular	62.068	g /gmol	
Densidad del líquido a 20 °C	1113.70	Kg /m <sup>3</sup>	
Densidad del gas (aire = 1)	2.14	-	
Peso específico (agua = 1)	1.11	-	
Punto de fusión	-12.96	°C	
Punto de ebullición	197.34	°C	
Calor de fusión	160.3	KJ /kg	
Calor de vaporización	a 25 °C	1063.14	kJ/kg
	a 197.34 °C	849.60	kJ/kg
Temperatura crítica	446.59	°C	
Presión crítica	77.00	Bar	
Densidad crítica	324.78	Kg /m <sup>3</sup>	
Tensión superficial a 25 °C	0.04798	N/m	
Índice de refracción ( $n_D^{20}$ )	1.4318	-	
Conductividad eléctrica a 20 °C	$1.07 \cdot 10^{-4}$	S/m	
Viscosidad dinámica a 25 °C	$1.722 \cdot 10^{-2}$	kg/m·s	
Solubilidad en agua a 20 °C	100.0	% en peso	
Límites de inflamabilidad en aire	Inferior	3.2	% en moles
	Superior	100	% en moles
Temperatura de inflamación	116	°C	
Temperatura de autoignición	400	°C	

Además de estas características de carácter general, también es necesario exponer una serie de propiedades termodinámicas más específicas. En la siguiente tabla podemos observar las propiedades termodinámicas del etilenglicol.

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidad</b>
Entalpía de formación del líquido ( $\Delta H_f^0$ )	-387.180	kJ/mol
Capacidad calorífica del líquido a 25 °C ( $C_p$ )	149.33	J/mol·K
Capacidad calorífica del gas a 25 °C ( $C_p$ )	97.11	J/mol·K
Calor de vaporización a 25 °C ( $\Delta H_{vap}^0$ )	65.987	kJ/mol
Calor de combustión a 25 °C ( $\Delta H_c^0$ )	1058.13	kJ/mol

$$C_{p \text{ MEG LIQ}} = -0.22579 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 - 1.82251 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 0.43579 \cdot T + 35.662$$

$$C_{p \text{ MEG VAP}} = 2.62479 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 - 1.22381 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 0.21906 \cdot T + 43.485$$

donde  $T$  se encuentra en  $K$  y el valor de  $C_p$  se obtiene en  $kJ/kgmol \cdot K$ .

El rango de validez del valor de  $C_p$  así calculado es de  $-13$  a  $220$  °C para el estado líquido, y de  $-73$  a  $1227$  °C para el estado vapor.

#### ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD: PELIGROS Y TOXICIDAD

Se trata de un líquido combustible que puede inflamarse al calentarse, y por tanto puede implicar un riesgo en aquellos lugares donde se manipule o almacene grandes cantidades, como en este proceso industrial.

Reacciona con materiales oxidantes (por ejemplo, puede ocurrir una explosión si se mezcla con un 70 % de ácido perclórico). Reacciona violentamente con pentasulfuro de fósforo.

El etilenglicol debe almacenarse en un almacén para líquidos inflamables, y mantenerse alejado de cualquier otro almacenaje combustible. Grandes cantidades de etilenglicol deben almacenarse en tanques o bidones metálicos claramente señalizados. Pequeñas cantidades deben almacenarse y transportarse en latas metálicas o contenedores de plástico.

Tóxico por ingestión o inhalación. Valor límite umbral (TLV - C):  $100 \text{ mg/m}^3$  para el vapor.

- **ÁCIDO TEREFTÁLICO**

1. Identificación de la sustancia

*Denominación:* Ácido tereftálico para síntesis

2. Composición/información sobre los componentes

*Sinónimos:* Ácido 1,4-bencenodicarboxílico, Ácido p-ftálico

*Peso molecular* 166.13 g/mol Número CE: 202-830-0

*Fórmula molecular:*

(Hill)

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>

*Fórmula molecular:*

(estructurada)

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOH)<sub>2</sub>

3. Identificación de peligros

Producto no peligroso según la Directiva 67/548/CEE.

4. Primeros auxilios

*Tras contacto con la piel y los ojos:* aclarar con agua. Eliminar la ropa contaminada.

*Tras inhalación:* aire fresco.

*Tras ingestión:* beber abundante agua y provocar vómitos. Consultar al médico en caso de malestar.

5. Medidas de lucha contra incendios

*Medios de extinción adecuados:* polvo, espuma

*Riesgos especiales:* Combustible. ¡Riesgo de explosión en caso de descomposición!

6. Medidas a tomar en caso de vertido accidental

Recogerse en seco con precauciones. Evitar la formación de polvo.

*Medidas de protección del medio ambiente:* No lanzar por el sumidero.

*Procedimientos de recogida/limpieza:* Recoger en seco y proceder a la eliminación de residuos. Aclarar. Evitar la formación de polvo.

*Denominación:* Ácido tereftálico para síntesis

## 7. Manipulación y almacenamiento

*Manipulación:* Sin otras exigencias.

*Almacenamiento:* conservar bien cerrado. Seco.

## 8. Controles de exposición/protección personal

*Protección personal:*

Los tipos de auxiliares para protección del cuerpo deben elegirse específicamente según el puesto de trabajo en función de la concentración y cantidad de la sustancia peligrosa. Debería aclararse con el suministrador la estabilidad de los medios protectores frente a los productos químicos.

*Protección respiratoria:* precisa necesaria en presencia de polvo.

*Protección de los ojos:* precisa

*Protección de las manos:* precisa

*Medidas de higiene particulares:*

Sustituir la ropa contaminada. Lavarse las manos al finalizar el trabajo.

## 9. Propiedades físicas y químicas

Estado físico: cristales finos

Color: blanco

Olor: ácido

Punto de ignición 678 °C

Solubilidad en:

agua (20 °C) insoluble

etanol (20 °C) difícilmente soluble

éter (20 °C) difícilmente soluble

## 10. Información toxicológica

Toxicidad aguda

*DL50 (oral, rata):* 18800 mg/kg

*Informaciones adicionales sobre toxicidad*

*Tras contacto con la piel:* Irritaciones.

*Tras contacto con los ojos:* Irritaciones.

*Tras inhalación:* Irritación de las mucosas, tos y dificultad para respirar.



*Tras ingestión:* Irritaciones de las mucosas en la boca, garganta, esófago y tracto estomago-intestinal.

*Información complementaria*

No pueden excluirse otras características peligrosas.

El producto debe manejarse con las precauciones apropiadas para los productos químicos.

11. Informaciones ecológicas

Manteniendo las condiciones adecuadas de manejo no deben esperarse problemas ecológicos.

12. Consideraciones relativas a la eliminación

*Producto:*

En la Unión Europea no están regulados, por el momento, los criterios homogéneos para la eliminación de residuos químicos. Aquellos productos químicos, que resultan como residuos del uso cotidiano de los mismos, tienen en general, el carácter de residuos especiales. Su eliminación en los países comunitarios se encuentra regulada por leyes y disposiciones locales. especializada en la eliminación de residuos).

*Envases:*

Su eliminación debe realizarse de acuerdo con las disposiciones oficiales. Para los embalajes contaminados deben adoptarse las mismas medidas que para el producto contaminante. Los embalajes no contaminados se tratarán como residuos domésticos o como material reciclable.

13. Información relativa al transporte

No sometido a las normas de transporte.

14. Información reglamentaria

Etiquetado según Directivas de la CEE

• **TRÍOXIDO DE ANTIMONIO (CATALIZADOR):**

**Ficha de Datos de Seguridad:**

1. Identificación de la sustancia

*Denominación:* Antimonio(III) óxido p.a.

2. Composición/información sobre los componentes

*Sinónimos:*

di- Antimonio trióxido

*Peso molecular:* 291.50 g/mol Número CE: 215-175-0

*Fórmula molecular:*

(Hill)

O3Sb

(estructurada)

SbO3

### 3. Identificación de peligros

Posibilidad de efectos irreversibles.

### 4. Primeros auxilios

*Tras inhalación:* aire fresco. Llamar al médico en caso de molestias.

*Tras contacto con la piel:* aclarar con abundante agua. Eliminar ropa contaminada.

*Tras contacto con los ojos:* aclarar con abundante agua. Si persisten los dolores, consultar con oftalmólogo.

*Tras inhalación:* beber abundante agua, provocar vómito. Llamar al médico en caso de que persista el malestar.

### 5. Medidas de lucha contra incendios

*Medios de extinción adecuados:* Adaptar a los materiales en el contorno.

*Riesgos especiales:*

*Incombustible.* Posibilidad de formación de vapores peligrosos por incendio en el entorno.

*Equipo de protección especial para el personal de lucha contra incendios:*

Permanencia en el área de riesgo sólo si va provisto de sistemas respiratorios artificiales independientes del entorno.

*Referencias adicionales:*

Evitar la penetración del agua de extinción en acuíferos superficiales o subterráneos.

### 6. Medidas a tomar en caso de vertido accidental

*Medidas de precaución relativas a las personas:*

Evitar la formación de polvo; no inhalar el polvo.

Recoger en seco con precaución y proceder a su eliminación. Aclarar.

*Medidas de protección del medio ambiente:*

No lanzar por el sumidero.

Procedimientos de recogida/limpieza:

Recoger en seco y proceder a la eliminación de residuos. Aclarar. Evitar la formación de polvo.

## 7. Manipulación y almacenamiento

*Manipulación:*

Trabajar bajo vitrina extractora. No inhalar la sustancia.

Proteger de la luz.

*Almacenamiento:*

Bien cerrado. Seco. Temperatura de almacenamiento: sin limitaciones.

## 8. Controles de exposición/protección personal

*Parámetros específicos de control:* CE

*Cancerígeno Categoría C:* 3 (posiblemente cancerígeno en humanos)

*Regulaciones alemanas:* MAK (Alemania)

Cancerígeno catálogo 2 Comprobado como cancerígeno en experimentos con animales

*Protección personal:*

Los tipos de auxiliares para protección del cuerpo deben elegirse específicamente según el puesto de trabajo en función de la concentración y cantidad de la sustancia peligrosa. Debería aclararse con el suministrador la estabilidad de los medios protectores frente a los productos químicos.

*Protección respiratoria:* necesaria en presencia de polvo.

*Protección de los ojos:* precisa

*Protección de las manos:* precisa

*Otras medidas de protección:*

Ropa de protectora correspondiente.

Medidas de higiene particulares:

Sustituir inmediatamente la ropa contaminada. Protección preventiva de la piel. Lavar cara y manos al término del trabajo.

#### 9. Propiedades físicas y químicas

Estado físico: sólido

Color: blanco

Olor: inodoro

Valor pH no disponible

Punto de fusión 656 °C (sublimado)

Punto de ebullición 1550 °C

Punto de ignición no disponible

Punto de destello no disponible

Límites de explosión bajo no disponible

alto no disponible

Presión de vapor (574 °C) 1.3 hPa

(1550 °C) 1013 hPa

Densidad 5.4 g/cm<sup>3</sup>

Densidad de amontonamiento ~ 800-1300 kg/m<sup>3</sup>

Solubilidad en

agua (20 °C) 2.70 mg/l

ácido clorhídrico (20 °C) soluble

#### 10. Estabilidad y reactividad

Condiciones a evitar

Calefacción (descomposición).

Materias a evitar

aluminio pulverulento, halogenuros de halógeno, ácido perclórico, reductores fuertes.

#### 11. Información toxicológica

Toxicidad aguda

DL<sub>50</sub> (oral, rata): >20 g/kg.

Toxicidad subaguda a crónica

En ensayos sobre animales realizados en condiciones similares a las del lugar de trabajo, la sustancia resultó cancerígena. La sospecha sobre su efecto cancerígeno precisa de mayor aclaración.

Mutagenicidad bacteriana: Bacillus subtilis: positivo

#### Informaciones adicionales sobre toxicidad

Tras inhalación: Irritación de las mucosas, tos y dificultad para respirar.

Tras contacto con la piel: Irritaciones.

Tras contacto con los ojos: Irritaciones.

Tras ingestión: Irritaciones de las mucosas en la boca, garganta, esófago y tracto estomago-intestinal. Tras ingestión: náuseas y vómito.

Perjudicial para: riñones.

Para compuestos trivalentes de antimonio en general: por absorción a causa de manejo inadecuado, se produce descenso de la tensión sanguínea, afecciones hepáticas; en su caso, dolores musculares, dificultades respiratorias, dermatitis. descenso de la tensión sanguínea, arritmias

#### 12. Informaciones ecológicas

Efectos ecotóxicos:

Para compuestos de antimonio en general: tóxico para organismos acuáticos. LC50: 10 mg/l/96

h. Para peces: P. promelas LD0: 80 mg/l (calculado como Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Bioacumulativo.

Otras observaciones ecológicas:

¡No incorporar a suelos ni acuíferos!

#### 13. Consideraciones relativas a la eliminación

*Producto:*

En la Unión Europea no están regulados, por el momento, los criterios homogéneos para la eliminación de residuos químicos. Aquellos productos químicos, que resultan como residuos del uso cotidiano de los mismos, tienen en general, el carácter de residuos especiales. Su eliminación en los países comunitarios se encuentra regulada por leyes y disposiciones locales.

*Envases:*

Su eliminación debe realizarse de acuerdo con las disposiciones oficiales. Para los embalajes contaminados deben adoptarse las mismas medidas que para el producto contaminante. Los embalajes no contaminados se tratarán como residuos domésticos o como material reciclable.

#### 14. Información relativa al transporte

No sometido a las normas de transporte.

## 15. Información reglamentaria

Etiquetado según Directivas de la CEE

Pictograma: Xn Nocivo

Frases R: 40 Posibilidad de efectos irreversibles.

Frases S: 22-36/37 No respirar el polvo. Úsese indumentaria y guantes de protección adecuados.

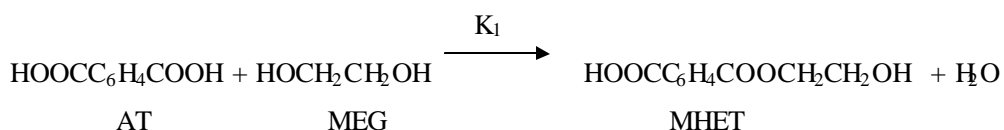
Número CE: 215-175-0 Etiquetado CE

## ESTUDIO CINÉTICO DE LA ESTERIFICACIÓN

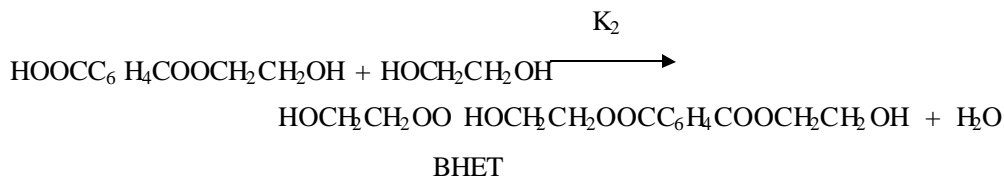
Kruppolc, Malek y Kiselev estudiaron el estado inicial de la poliesterificación del ácido tereftálico y el etilenglicol, para obtener los monómeros que al ser policondensados producen el poliéster. Esta reacción es catalizada por los grupos ácidos terminales del ácido tereftálico si se remueve continuamente el agua formada.

Desde el punto de vista analítico y cinético, la reacción de esterificación del ácido con el glicol no es simple, puesto que la investigación mostró la existencia de otras reacciones laterales el esquema de reacciones para la esterificación es el siguiente:

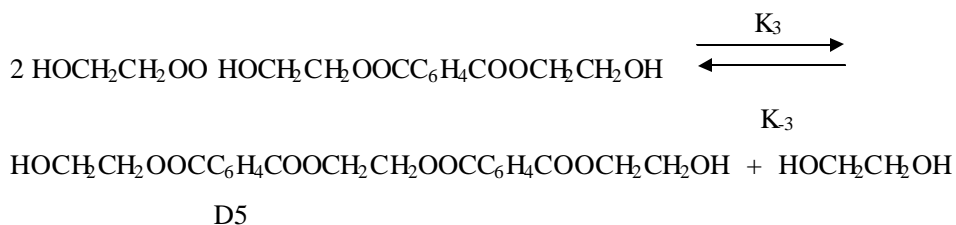
Reacción principal: producción del monoéster MHET



Transformación del monoéster MHET en el diéster BHET:

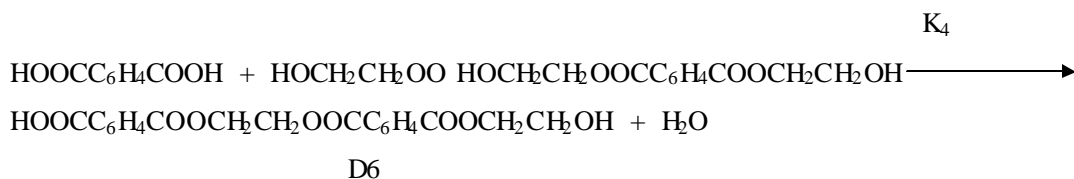


Equilibrio de la reacción de condensación de BHET para dar el dímero 5

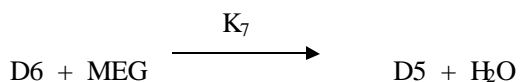
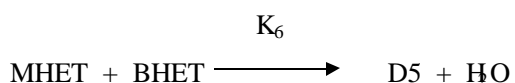
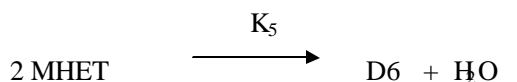


Sin embargo, el AT puede también reaccionar con los intermedios de la reacción de poliesterificación, particularmente con BHET Y MHET.

Reacción de formación de dímero 6:



La importancia de la reacción de condensación de MHET para dar el dímero 6 o de MHET con BHET dando dímero 5, así como también la reacción de esterificación de dímero 6 con MEG para formar dímero 5 fue comprobada por el modelo cinético de esterificación del MHET estas reacciones fueron por tanto influidas también en el esquema de reacción de las primeras etapas de poliesterificación. Las reacciones antes mencionadas son :



Donde los nombres químicos de las especies que se reportan son:

AT : ácido tereftálico

MEG: etilenglicol

MHET: monohidroxietilterftalato

BHET: bis-(2-hidroxietyl)tereftalato

D5: 1,2-bis(p-(2-hidroxietyloxycarbonil)benzoiloxi)-etano

D6: 1-(p-carboxibenzoiloxi)-2-[p-(2-hidroxietyloxycarbonil)benzoiloxi]-etano

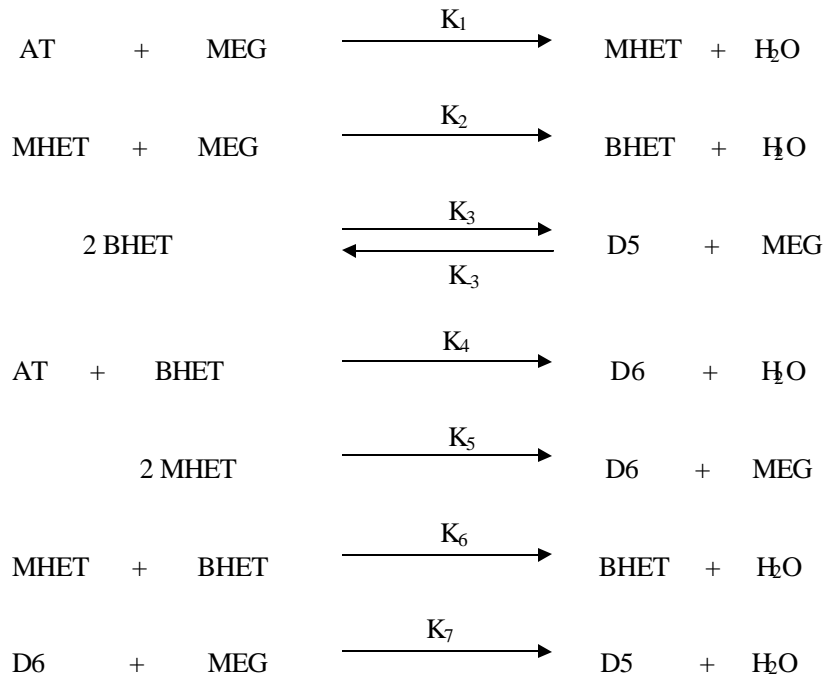
### Evaluación de las constantes de velocidad para el esquema cinético

Las constantes de velocidad desde  $K_1$  hasta  $K_7$  fueron calculadas con base en los datos experimentales obtenidos por KRUMPOLC y MALEK a  $260 \pm 0.1$  °C . Los valores de las constantes son:

	<b>K A 260°C (l/mol min)</b>
<b>K<sub>1</sub></b>	0.13477
<b>K<sub>2</sub></b>	0.08728
<b>K<sub>3</sub></b>	0.08280
<b>K<sub>3</sub></b>	0.10235
<b>K<sub>4</sub></b>	0.36171
<b>K<sub>5</sub></b>	0.075953
<b>K<sub>6</sub></b>	0.54154
<b>K<sub>7</sub></b>	0.10943



De acuerdo con los resultados obtenidos por los investigadores, el estado inicial de la esterificación el ácido tereftálico con etilenglicol se puede resumir en el siguiente esquema cinético:



A partir del esquema cinético, y considerando todas las reacciones como elementales, las velocidades de acumulación de las especies que participan en la esterificación, se representan por medio del siguiente sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias.

La solución de este sistema de ecuaciones diferenciales permite cuantificar la concentración de cada una de las especies presentes, para cualquier instante de tiempo. Estas ecuaciones se resuelven por medio un ODE (POLYMATH 4) y el algoritmo y resultados se presentan a continuación:

## Expresiones para las velocidades de reacción

Equations	Initial values
$\rightarrow d(ca)/d(t) = -k_1 * ca * cb - k_4 * ca * cc$	5.65
$d(cb)/d(t) = -k_1 * ca * cb - k_2 * ce * cb + k_3 * cc^2 - k_8 * cf * cb - k_7 * cg * cb$	7.177
$d(cc)/d(t) = k_2 * ce * cb - 2 * k_3 * cc^2 + 2 * k_8 * cf * cb - k_4 * ca * cc - k_6 * ce * cc$	0
$d(ce)/d(t) = k_1 * ca * cb - k_2 * ce * cb - 2 * k_5 * ce^2 - k_6 * ce * cc$	0
$d(cf)/d(t) = k_3 * cc^2 - k_8 * cf * cb + k_6 * ce * cc + k_7 * cg * cb$	0
$d(cg)/d(t) = k_4 * ca * cc + k_5 * ce^2 - k_7 * cg * cb$	0
$d(ch)/d(t) = k_1 * ca * cb + k_2 * ce * cb + k_4 * ca * ce + k_5 * ce^2 + k_6 * ce * cc + k_7 * cg * cb$	0
$k_1 = 0.13477$	
$k_4 = 0.36171$	
$k_2 = 0.08728$	
$k_3 = 0.0828$	
$k_8 = 0.10235$	
$k_7 = 0.10943$	
$k_6 = 0.54154$	
$k_5 = 0.75953$	
$\rightarrow t_0 = 0, \quad t_f = 140$	

Donde:

ca = concentración de ácido tereftálico

cb = concentración de ácido MEG

cc = concentración de BHET

ce = concentración de MHET

cf = concentración de D5

cg = concentración de D6

ch = concentración de agua

En el proceso de esterificación, la pasta formada por ácido tereftálico y etilenglicol tiene las siguientes características:

Masa de MEG alimentado = 7273.84 Kg/h

Moles de MEG alimentado = 117.322 Kmol/h

AT alimentado = 15335.1 Kg/h

Moles de AT alimentado = 92.38 Kmol/h

Relación de kgmol de MEG/ kgmol de AT : 1.27

Con la masa de mezcla y la densidad, es posible hallar el volumen de mezcla

Densidad de MEG = 1.115 Kg/l

Densidad de AT = 1.51 Kg/l

La composición en peso de la pasta es :

$$\frac{15335.1}{15335.1 + 7273.84} * 100\% = 32.2\% \text{ de MEG}$$

$$(100 - 32.2)\% = 67.8\% \text{ de MEG}$$

Densidad de la mezcla =  $(0.322 * 1.115 + 0.678 * 1.51)$  Kg/l

Densidad de la mezcla = 1.383 Kg/l

Flujo másico de la mezcla =  $(15335.1 + 7273.84)$  Kg/h

Flujo másico de la mezcla = 22608.94 Kg/h

Flujo volumétrico mezcla = Flujo másico de la mezcla / Densidad de la mezcla

Flujo volumétrico mezcla =  $(22608.94 \text{ Kg/h}) / (1.383 \text{ Kg/l})$

Flujo volumétrico mezcla = 16347.75 lt/h

Se usa una relación menor a la estequiométricamente requerida (2 moles de MEG / mol de AT) puesto que al usar una alta relación en la carga de esterificación el exceso de glicol que resulta después de la operación, debe ser evacuado del reactor, y esto implica una inversión adicional de energía para llevar este glicol a fase de vapor y ser después desalojado.

Si se observa el perfil de concentración del MEG, con la relación molar de 1.27, la cantidad de este reactante al final de la operación es mínima, como se puede apreciar por la tendencia de la curva de concentración respectiva (Perfil de concentración de MEG).

#### **Cálculo de las concentraciones iniciales:**

Las concentraciones iniciales de AT y MEG serán los datos de entrada para el programa ODE:

Concentración de especie  $i$  = moles cargados de  $i$  / flujo volumétrico.

$$[AT]_0 = \frac{15335.1 \text{ kg/h} * \frac{1 \text{ kgmol}}{166 \text{ kg}} * \frac{1000 \text{ mol}}{1 \text{ kgmol}}}{16347.75 \text{ l/h}} = 5.65 \text{ mol/l}$$

$$[MEG]_0 = \frac{7273.84 \text{ kg/h} * \frac{1 \text{ kgmol}}{62 \text{ kg}} * \frac{1000 \text{ mol}}{1 \text{ kgmol}}}{16347.75 \text{ l/h}} = 7.177 \text{ mol/l}$$

Para las demás especies que intervienen en la cinética, las concentraciones iniciales son iguales a cero, pues obviamente aquellas no se han formado aún.

### **Resultados de la cinética de esterificación:**

La solución de las ecuaciones diferenciales que permite conocer la concentración de cada especie en cualquier instante de tiempo, se muestra en la tabla 1. Los perfiles de concentración en función del tiempo para cada uno de los componentes presentes en la mezcla reaccionante se muestran en las gráficas.

Las primeras dos gráficas muestran la desaparición de las materia primas AT y MEG; en el perfil de concentración del monoéster MHET se tiene una concentración apreciable inicialmente, pero su presencia durante el resto de la esterificación es muy baja, debido a que se consume rápidamente.

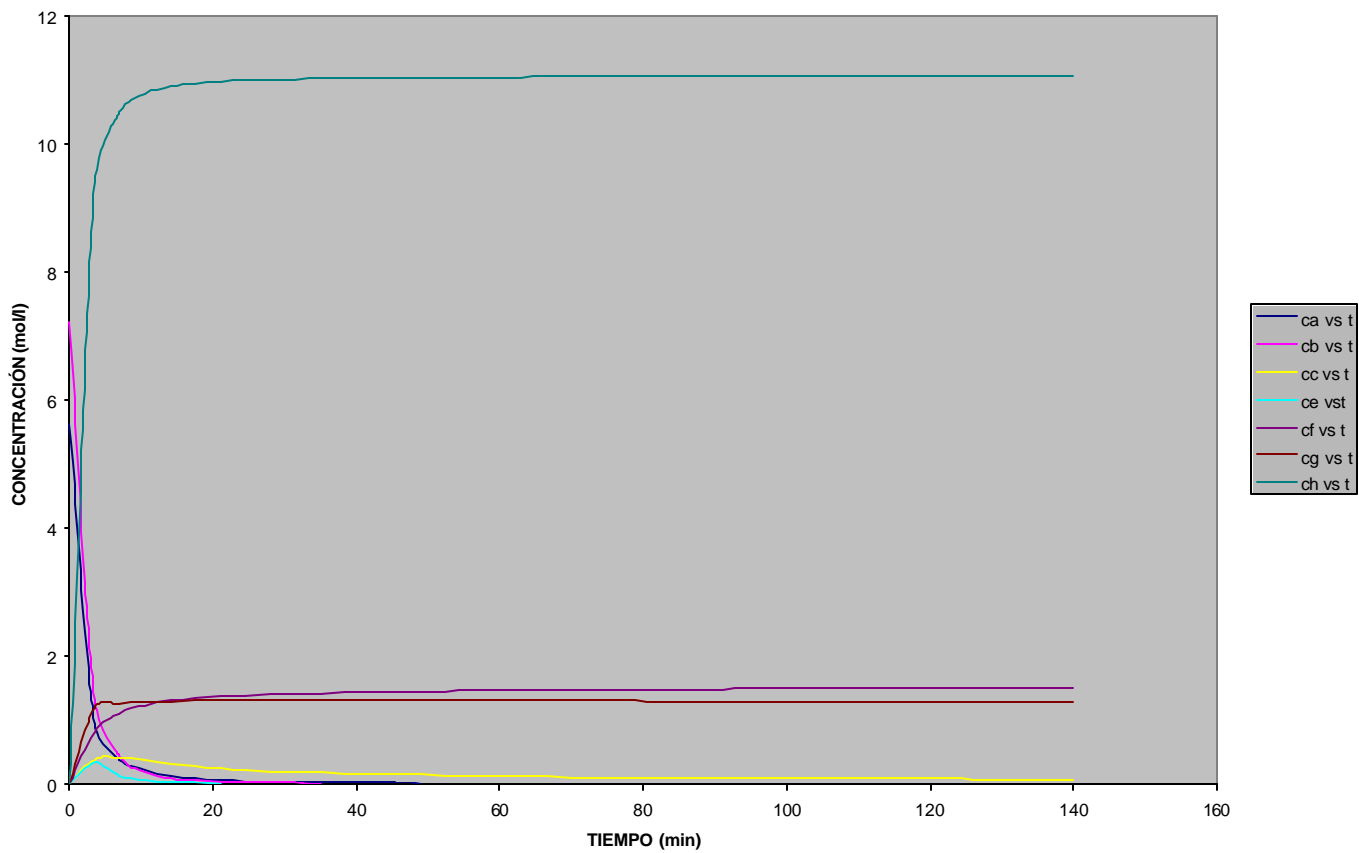
t	ca	cb	cc	ce
0	5.65	7.177	0	0
3.5	0.94339453	1.2972513	0.37741377	0.33807215
7	0.39715991	0.42743583	0.39687867	0.12227135
10.5	0.21661917	0.1709035	0.3513186	0.05582811
14	0.13573009	0.078952633	0.30039458	0.029514076
17.5	0.092856815	0.041859632	0.25789626	0.017347311
21	0.067425841	0.025265915	0.22489898	0.011034777
24.5	0.051073286	0.017032505	0.19958933	0.0074504828
28	0.039910489	0.012504862	0.1799752	0.0052645392
31.5	0.031936892	0.0097664461	0.16448689	0.0038534452
35	0.026037635	0.0079697983	0.15199752	0.0029002192
38.5	0.02155001	0.0067113366	0.14172002	0.0022322987
42	0.018058741	0.005783814	0.13310511	0.0017501326
45.5	0.015292025	0.0050722754	0.12576513	0.0013933957
49	0.013065404	0.0045106827	0.11942184	0.0011239748
52.5	0.011249828	0.0040553255	0.11387178	0.00091692116
56	0.0097526543	0.0036790175	0.10896337	0.00075540025
59.5	0.0085058896	0.0033628576	0.10458162	0.00062775329
63	0.0074586733	0.0030935075	0.10063786	0.00052572181
66.5	0.0065723224	0.0028612893	0.097062622	0.00044333988

cf	cg	ch
0	0	0
0.79572945	1.1998303	9.4023352
1.0998454	1.2669996	10.508474
1.2213971	1.29172	10.803038
1.2833829	1.3087978	10.912066
1.3201009	1.3208489	10.961462
1.3442609	1.3290593	10.987633
1.3614514	1.334492	11.003397
1.3744304	1.3379945	11.013917
1.3846836	1.3401778	11.02151
1.3930703	1.341462	11.027321
1.4001187	1.3421302	11.031967
1.4061698	1.3423732	11.035806
1.4114541	1.3423206	11.039057
1.4161329	1.3420615	11.041867
1.4203227	1.341658	11.044333
1.4241103	1.341154	11.046526
1.4275614	1.340581	11.048496
1.4307273	1.3399616	11.050283
1.4336484	1.3393124	11.051915

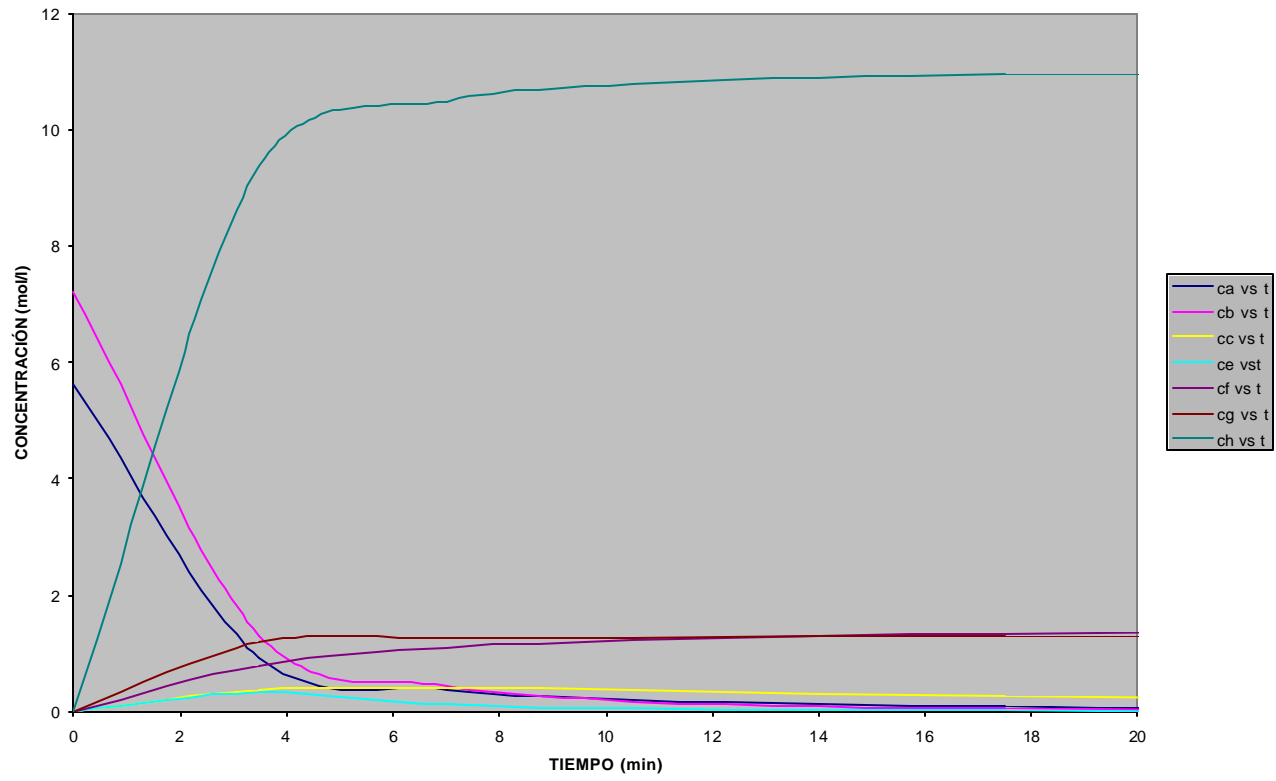
t	ca	cb	cc	ce	cf	cg	ch
70	0.0058169833	0.0026590147	0.093800785	0.00037622272	1.4363572	1.3386458	11.053415
73.5	0.0051693178	0.0024812352	0.090808005	0.00032109809	1.4388801	1.3379707	11.054802
77	0.0046108696	0.0023237477	0.088048214	0.00027549064	1.4412389	1.3372938	11.056091
80.5	0.0041268924	0.0021832594	0.085491762	0.00023750494	1.4434519	1.33662	11.057292
84	0.0037054941	0.0020571547	0.083114041	0.00020567358	1.4455343	1.3359531	11.058418
87.5	0.003337003	0.0019433301	0.080894448	0.00017884921	1.4474992	1.3352956	11.059475
91	0.0030134932	0.0018400751	0.078815588	0.00015612656	1.4493578	1.3346496	11.06047
94.5	0.0027284234	0.0017459844	0.076862668	0.00013678547	1.4511198	1.3340163	11.061411
98	0.0024763602	0.0016598929	0.075023019	0.00012024862	1.4527934	1.3333967	11.062302
101.5	0.0022527635	0.0015808265	0.073285721	0.00010604996	1.4543862	1.3327915	11.063147
105	0.0020538192	0.0015079643	0.071641302	9.3810844e-05	1.4559046	1.332201	11.06395
108.5	0.0018763059	0.0014406095	0.070081506	8.3221726e-05	1.4573542	1.3316253	11.064716
112	0.0017174907	0.001378167	0.068599094	7.4028161e-05	1.4587402	1.3310645	11.065446
115.5	0.0015750441	0.0013201251	0.06718769	6.6019884e-05	1.4600672	1.3305184	11.066144
119	0.0014469726	0.0012660414	0.065841651	5.9022276e-05	1.4613393	1.3299869	11.066811
122.5	0.0013315635	0.0012155315	0.064555961	5.2889657e-05	1.4625601	1.3294697	11.067451
126	0.0012273397	0.0011682596	0.063326147	4.749995e-05	1.4637329	1.3289666	11.068064
129.5	0.0011330232	0.0011239311	0.062148199	4.2750442e-05	1.4648609	1.3284771	11.068654
133	0.0010475043	0.0010822862	0.061018514	3.8554372e-05	1.4659467	1.328001	11.06922
136.5	0.00096981687	0.0010430953	0.059933841	3.4838182e-05	1.4669929	1.3275379	11.069765
140	0.0008991168	0.001006154	0.058891238	3.1539287e-05	1.4680017	1.3270873	11.07029

**TABLA 1. Concentraciones de los componentes durante la esterificación.**

### PERFIL DE CONCENTRACIONES



### PERFIL DE CONCENTRACIONES





## ESTUDIO CINÉTICO DE LA POLICONDENSACIÓN

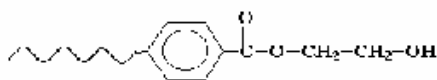
En la etapa de policondensación, el prepolímero producido en la esterificación y conformado principalmente por bis (2-hidroxietil)tereftalato (BHET) y sus oligómeros lineales es policondensado a alta temperatura (290°C) usando alto vacío (0.5 a 1mmHg) y removiendo continuamente el etilenglicol formado. El catalizador en esta etapa es el trióxido de antimonio. Las reacciones de policondensación consisten en una serie de reacciones entre una cadena en crecimiento y una molécula pequeña o entre dos cadenas en crecimiento. Más que reacciones de polimerización son reacciones en cadena que se desarrollan rápidamente y reaccionan por etapas en donde las moléculas crecen todas progresivamente y en conjunto.

Al finalizar una reacción de policondensación se muestra la presencia de macromoléculas cuyo grado de polimerización aumenta continuamente con el avance de la reacción. Según Flory todas las reacciones entre dos moléculas en crecimiento, tienen la misma constante de velocidad, cualquiera que sea el tamaño de las dos moléculas.

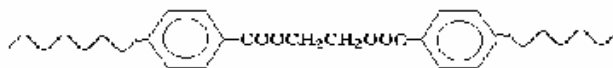
### Esquema cinético de la policondensación

La etapa de policondensación ha sido modelada en términos de reacciones entre grupos funcionales:

1. Grupo terminal 2 hidroxietil ester: Eg



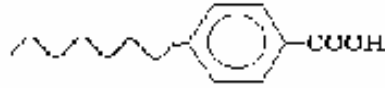
2. Grupo diester: Z



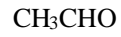
3. Etilenglicol: G



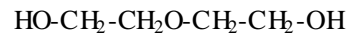
4. Grupo terminal ácido: Ec



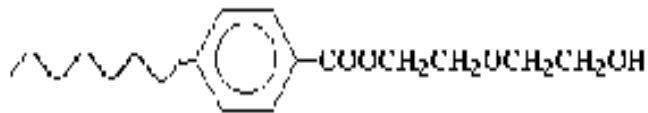
5. Acetaldehído: A



6. Dietilenglicol libre: DEG



7. Grupo terminal dietilenglicol ester incorporado :Ed



8. Agua:W

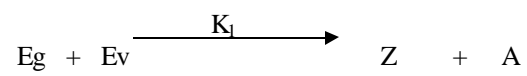
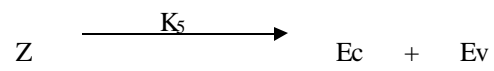
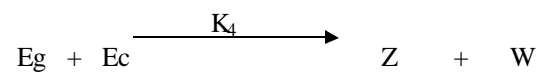
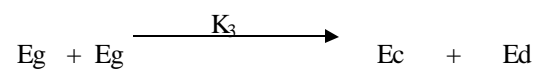
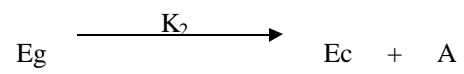
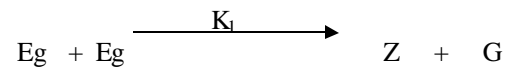


9. Grupo terminal vinil éster: Ev



En la ausencia de especies volátiles en el reactor, el modelo cinético se restringe en sus términos de reversibilidad y se eliminan las reacciones en donde las especies volátiles

glicol, agua y acetaldehído participan como reactantes. Por tanto, el esquema de reacciones se reduce a :



## ANÁLISIS TERMODINÁMICO

El análisis termodinámico se realizó para la etapa de esterificación, ya que el diseño se hace para esta etapa.

Es necesario determinar si la reacción de esterificación para la producción de PET es una reacción endotérmica o exotérmica es se hace necesario calcular el calor de reacción, así mismo para una mejor comprensión, análisis y diseño de nuestro proceso se hace indispensable el estudio de las demás propiedades termodinámicas tanto para reactivos como para productos.



### *Cálculo del calor de reacción:*

$$\Delta H^0_{\text{rxn}} = \Delta H^0_{\text{f productos}} - \Delta H^0_{\text{f reactivos}} \quad \text{Ecuación 1}$$

De la literatura se tomaron tanto los valores como las correlaciones para estimar las propiedades termodinámicas<sup>1</sup> para reactivos como y productos:

Comentario:

### *Entalpías estándar de formación:*

---

1. REID – PRAUNITZ. The properties of gases and liquids.

Tanto para el ácido tereftálico como para el MHET y BHET fue necesario usar el método de grupos contribuyentes de Joback<sup>1</sup> para obtener sus respectivas propiedades termodinámicas.

$$\Delta H_f = 68.29 + \sum_j n_j * \Delta H \quad \text{Ecuación 2}$$

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{ (ácido tereftálico)} = -466.56 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{ (etilenglicol)} = -389.6 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{ (BHET)} = -813.56 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{ (agua)} = -242 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{ (MHET)} = -557.5 \text{ KJ/mol}$$

reemplazando en la ec.1 se obtiene:

$$\Delta H_{rxn1}^0 = (-557.5 + (-242)) - (-466.56 + (-389.6)) = 56.66 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_{rxn2}^0 = (-813.56 + (-242)) - (-557.5 + (-389.6)) = -108.46 \text{ KJ/mol}$$

Debido a que el valor obtenido es negativo la reacción es exotérmica.

De la ecuación de Van Hoff<sup>2</sup>.

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_{rxn}}{RT^2} \quad \text{Ecuación 3}$$

como la reacción es exotérmica la constante de equilibrio y temperatura son inversamente proporcionales, (entonces) al aumentar la temperatura se observaría una disminución en la constante de equilibrio.

Comentario:

La reacción de esterificación ocurre en fase líquida por esto la presión no tiene efectos significativos sobre la constante de equilibrio debido a su incompresibilidad.

El  $\Delta H_{rxn}$  se ve afectado en este caso solo por la de temperatura como se observa en la siguiente ecuación:

$$\Delta H_{rxn} = \Delta H_{rxn}^0 + \int_{T_0}^T \Delta c_p dT \quad \text{Ecuación 4}$$

donde:

$$\Delta H_{rxn} = \text{calor de reacción a la temperatura de operación}$$

$$T_0 = \text{temperatura de referencia (298.15 K)}$$

<sup>2</sup> SMITH – VAN NESS. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química.

T = temperatura final

Cálculo de las capacidades caloríficas:

$$\Delta C_{p_1} = C_{p_{MHET}} + C_{p_{AGUA}} - (C_{p_{\text{ÁCIDOTEREFTÁLICO}}} + C_{p_{\text{ETILENGLICOL}}})$$

$$\Delta C_{p_2} = C_{p_{BHET}} + C_{p_{AGUA}} - (C_{p_{MHET}} + C_{p_{\text{ETILENGLICOL}}})$$

Se tomaron los valores de las constantes para la expansión polinomial para las capacidades caloríficas tanto de reactivos como para productos, para el ácido terftálico, MHET y BHET se utilizó el método de grupos contribuyentes de Joback<sup>1</sup> para estimar el valor de las respectivas constantes:

$$\Delta C_p = \left( \sum_j n_j * \Delta a - 37.93 \right) + \left( \sum_j n_j * \Delta b + 0.210 \right) * T + \left( \sum_j n_j * \Delta c - 3.91e - 4 \right) * T^2 + \left( \sum_j n_j * \Delta d + 2.06e - 7 \right) * T^3 \quad \text{Ecuación 5}$$

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (\text{J/mol} \cdot \text{K})$$

SUSTANCIA	A	B	C	D
Ácido tereftálico	-118.06	1.3026	-1.474e-3	6.439e-7
Etilenglicol	35.70	2.483e-1	-1.497e-4	3.01e-8
MHET	-94.378	1.4294	1.471e-3	2.001e-7
BHET	-70.696	1.5562	-6.8728e-4	5.8192e-7
Agua	32.24	1.924e-3	1.055e-5	-3.596e-9

$$\int_{T_0}^T \Delta C_p = \int_{T_0}^T (\Delta A + \Delta B * T + \Delta C * T^2 + \Delta D * T^3) * dT$$

donde:

$$\Delta A_1 = A_{MHET} + A_{AGUA} - (A_{\text{ÁCIDOTEREFTÁLICO}} + A_{\text{ETILENGLICOL}})$$

$$\Delta A_1 = -94.378 + 32.24 - (-118.06 + 31.0224)$$

$$\Delta A_1 = 24.8996$$

Se procede de igual forma para B ,C y D.

REACCIÓN	DA	DB	DC	DD
1	24.899	-0.1203	1.57e-4	-4.77e-7
2	20.222	-0.119	1.998e-3	3.481e-7

Por tanto de la ecuación 4 queda:

$$\Delta H_{rxn} = \Delta H_{rxn}^0 + \Delta A * (T - T_0) + \frac{\Delta B}{2} * (T^2 - T_0^2) + \frac{\Delta C}{3} * (T^3 - T_0^3) + \frac{\Delta D}{4} * (T^4 - T_0^4) \quad \text{Ec.6}$$

De la ecuación de Van Hoff (ecuación 3), se tiene:

$$R * \ln(K_2/K_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_r}{T^2} dT \quad \text{Ecuación 7}$$

$K_1$  = constante de equilibrio a 298.15 K (calculada a partir de la energía libre de Gibbs estándar)

$K_2$  = constante de equilibrio a la temperatura  $T_2$

$T_1$  = temperatura de referencia para la cual se conoce la constante de equilibrio 298.15K

$T_2$  = temperatura a la cual se calculara la constante de equilibrio  $K_2$

$R$  = constante universal de los gases = 8.314 J/mol\*K

Reemplazando en la ecuación anterior el valor de  $\Delta H_r$ , se obtiene:

$$R * \ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \Delta A * \ln(T_2 - T_1) + \frac{\Delta B}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta C}{6}(T_2^3 - T_1^3) + \frac{\Delta D}{4}(T_2^4 - T_1^4) + \left[ \left( -\Delta H_{rxn} + \Delta A * (T - T_0) + \frac{\Delta B}{2} * (T^2 - T_0^2) + \frac{\Delta C}{3} * (T^3 - T_0^3) + \frac{\Delta D}{4} * (T^4 - T_0^4) \right) \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

Ecuación 8

*Cálculo de la energía libre de Gibbs estándar:*

A la temperatura de 298.15 K se calcula el valor de la energía libre de Gibbs (estándar)

$$\Delta G^0_{298K} = \sum \Delta G^0_{reactivos} - \sum \Delta G^0_{productos}$$

Para el ácido tereftálico y el BHET, el cálculo de las energías de Gibbs se realizó por el método de Joback de grupos contribuyentes los valores para las otras sustancias se tomaron de tablas de la misma referencia<sup>1</sup>.

$$\Delta G_f^0 = 53.88 + \sum_j n_j * \Delta G \quad \text{Ecuación 9}$$

$$\Delta G_{f,298}^0 (\text{ácido tereftálico}) = -319.01 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_{f,298}^0 (\text{etilenglicol}) = -304.7 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_{f,298}^0 (\text{MHET}) = -407.17 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_{f,298}^0 (\text{BHET}) = -495.33 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_{f,298}^0 (\text{agua}) = -228.8 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_{1,298K}^0 = \Delta G_{MHET}^0 + \Delta G_{AGUA}^0 - (\Delta G_{\text{ÁCIDO TEREFTÁLICO}}^0 + \Delta G_{\text{ETILENGLICOL}}^0)$$

$$\Delta G_{1,298K}^0 = -407.17 \text{ KJ/mol} - 228.8 \text{ KJ/mol} - (-319.01 \text{ KJ/mol} - 304.7 \text{ KJ/mol})$$

$$\Delta G_{1,298K}^0 = -12.26 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_{2,298K}^0 = \Delta G_{BHET}^0 + \Delta G_{AGUA}^0 - (\Delta G_{MHET}^0 + \Delta G_{\text{ETILENGLICOL}}^0)$$

$$\Delta G_{2,298K}^0 = -495.33 \text{ KJ/mol} - 228.8 \text{ KJ/mol} - (-407.17 \text{ KJ/mol} - 304.7 \text{ KJ/mol})$$

$$\Delta G_{2,298K}^0 = -12.26 \text{ KJ/mol}$$

Tener un  $\Delta G^0 \leq 0$ , significa que mi reacción se da espontáneamente.

*Cálculo de la constante de equilibrio:*

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = -\ln(K) \quad \text{Ecuación 10}$$

Reemplazando el valor de  $\Delta G^0$  a 298K (-12260 J/mol), con  $R = 8.314 \text{ J/mol K}$  y  $T = 298K$ , se encuentra el valor de la constante de equilibrio (K):

$$K_1 = 140.6$$

$$K_2 = 140.6$$

Con el valor obtenido de  $K_1 = 140.6$  para  $T_1 = T_0 =$  temperatura de referencia 298K y reemplazando en la ecuación (8) se tiene:



$$8.314 * \ln\left(\frac{K_2}{140.6}\right) = 24.896 * \ln(T_2 - 298.15) - \frac{0.1203}{2}(T_2^2 - 298.15^2) + \frac{1.57e-4}{6}(T_2^3 - 298.15^3) - \left[ \left( \frac{-56660 + 24.8996 * (T - 298.15) - \frac{0.1203}{2} * (T^2 - 298.15^2) + \frac{1.57e-4}{3} * (T^3 - 298.15^3) - \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{298.15} \right) \right) \right]$$

$$\frac{4.77e-7}{4}(T_2^3 - 298.15^3) + \left( \frac{4.77e-7}{4} * (T_2 - 298.15^4) \right)$$

De la anterior ecuación se obtuvieron valores para la constante de equilibrio (K), en un rango de temperatura de 200 K hasta 400K.

Se hace lo mismo para la reacción 2.

Por medio del programa MATLAB se evaluó el comportamiento de las propiedades termodinámicas para las dos reacciones en el rango de temperaturas antes mencionado y se obtuvieron las respectivas gráficas de  $\Delta G_{rxn}$  vs T,  $\Delta H_{rxn}$  vs T y Ln(K) vs T que se anexan posteriormente.

Con base en la energía libre de Gibbs, la entropía y el calor de reacción es posible encontrar una relación en función de la temperatura que permita determinar un rango para el cual se alcanza un mejor rendimiento para la reacción.

El análisis del comportamiento (cambio) de la energía libre de Gibbs de la reacción nos permite determinar la posibilidad de que la reacción pueda darse de manera espontánea. Se considera que una reacción es espontánea cuando el cambio de la energía libre de Gibbs de la reacción es menor o igual a cero. Entre menor sea dicho valor, se presenta una mayor facilidad para que pueda presentarse la reacción.

### **CONDICIONES ÓPTIMAS DEL PROCESO.**

Las condiciones para la producción de PET se dividen en dos: para la esterificación y para la policondensación.

*CONDICIONES PARA LA ESTERIFICACIÓN:*

TEMPERATURA = 260°C (533.15 K)  
PRESIÓN = 40 psig (2.72 atm)  
TIEMPO = 140 min

*CONDICIONES PARA LA ESTERIFICACIÓN:*

TEMPERATURA = 290°C (563.15 K)  
PRESIÓN = Alto vacío 0.5 – 1 mmHg (6.58e-4 – 1.32e-3 atm)  
TIEMPO = 165 min

## SEPARACIÓN DEL PRODUCTO

Esta operación para el producto deseado (PET) no es realmente necesaria, ya que el polímero obtenido sufre una etapa de separación a medida que la reacción avanza, debido a que el etilenglicol se va evaporando y retirando constantemente.

En el caso de catalizador, no se puede ser recuperado por un proceso de separación, porque por tratarse de una reacción de policondensación, el catalizador se adhiere a la cadena, esto no representa un verdadero problema, ya que la cantidad de trióxido de antimonio adherida es muy pequeña con respecto a la masa de polímero, de esta manera el catalizador no se considera como un sustancia contaminante del producto y no interfiere en la calidad del mismo ni en sus propiedades químicas o físicas.

La operación de separación que es realmente necesaria es la recuperación de MEG en la etapa de esterificación, el cual sale de esta con el agua producida por la reacción. Para esto se emplea una columna de destilación.

## CÁLCULOS.

### PRODUCTIVIDAD:

La productividad mundial de PET oscila entre 21–22 millones de toneladas por año.

Para este diseño se tomó una productividad igual a la producción mundial dividida por 250.

$$PRODUCTIVIDAD = \frac{21000000 \text{ t/año}}{250} = 84000 \text{ t/año}$$

$$PRODUCTIVIDAD = 9582.68 \text{ Kg/h}$$

$$PRODUCTIVIDAD = 0.466 \text{ kmol PET/h}$$

### INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y PRESIÓN EN LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO.

Con la expresión encontrada en el análisis termodinámico para la constante de equilibrio y por medio de MATLAB, fue posible evaluar el comportamiento de la constante de equilibrio tanto para la temperatura como para la presión.

Los resultados se muestran en las siguientes gráficas de  $\ln(K)$  vs  $T$  a diferentes presiones.

El análisis de las gráficas nos muestra de forma clara que la presión no influye en el comportamiento de  $K$ .

Por lo contrario la temperatura sí tiene mucha influencia sobre esta, así, para la reacción 1, un aumento de la  $T$  trae consigo un aumento en la constante de equilibrio, lo cual comprueba el carácter endotérmico de la reacción.

Para el caso de la reacción 2 ocurre lo contrario, un descenso en la temperatura trae consigo la disminución de  $K$  ya que se trata de una reacción exotérmica.

A continuación se muestran las gráficas para cada una de las presiones y temperaturas a las cuales se evaluó la constante de equilibrio.

## **PARÁMETROS DE CONVERSIÓN, SELECTIVIDAD Y RENDIMIENTO NECESITADOS.**

Para la realización de los cálculos se tomó una conversión global de etilenglicol (ya que este es el reactivo límite) de 0.85, este parámetro se tomó de la literatura ya que es una conversión típica para este tipo de procesos.

## **CONVENIENCIA DE UN REACTOR ISOTÉRMICO O NO ISOTÉRMICO.**

Para este proceso se usa un reactor isotérmico, ya que se trata de una reacción muy difícil de controlar por lo tanto este tipo de reactor me facilita trabajar en estado estable, además, la temperatura de degradación del monómero es 260°C correspondiendo esta a la máxima temperatura a la cual puede trabajar el reactor un incremento en esta dañaría el monómero. Por otra parte, aunque los calores de reacción sean un poco elevados, las capacidades caloríficas no muestran grandes diferencias.

Otro criterio para usar un reactor isotérmico es los antecedentes del proceso ya que según la literatura encontrada, este y otros procesos similares se llevan a cabo en condiciones isotérmicas.

## **SELECCIÓN DEL TIPO DE REACTOR.**

- El reactor escogido para este trabajo es un CSTR porque:
- Permite tener una concentración de mezcla homogénea.
- Facilita mantener la temperatura constante en todo el reactor.
- La viscosidad de la mezcla va aumentando con el tiempo.
- La producción necesitada es alta.
- Porque la mezcla reaccionante es líquida.

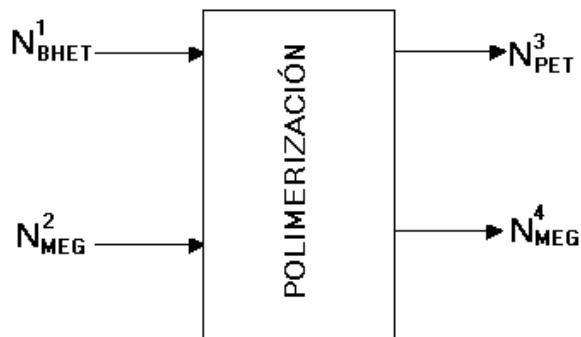
## DESARROLLO DE LOS CÁLCULOS

### Balance molar y másico general:

Debido a la complejidad del proceso se hizo necesario realizar el balance de materia primero para la polimerización con el fin de encontrar la cantidad de monómero necesaria para producir la cantidad de PET requerida.

Con la cantidad de monómero (BHET), ya es posible calcular las cantidades de reactivo necesaria para obtener al producción deseada.

### BALANCE DE MATERIA PARA LA ETAPA DE POLIMERIZACIÓN:



$$N_{BHET}^1 = ?$$

$$N_{MEG}^2 = 0.136 \text{Kmol/h}$$

$$N_{PET}^3 = 0.466 \text{Kmol/h}$$

$$N_{MEG}^4 = ?$$

$N_{PET}^3$  corresponde al valor calculado anteriormente con base en la producción mundial.

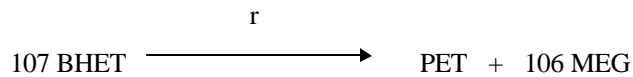
$N_{MEG}^2$  se calcula teniendo en cuenta que para la etapa de polimerización se necesitan 661 gr/h de catalizador (trióxido de antimonio) que se disuelven en 2 galones de MEG.

$$MEG = 2 \text{ gal/h} = 7.571 \text{ lt/h}$$

$$N_{MEG}^2 = \frac{MEG * \text{densidad MEG}}{\text{Pesomolecular}}$$

$$N_{MEG}^2 = \frac{7.571 \text{ lt/h} * 1.115 \text{ Kg/lt}}{62 \text{ Kmole/Kg}} = 0.136 \text{ Kmole/h}$$

Reacción:



$r$  = razón de producción

$\delta$  = coeficiente estequiométrico

Ecuaciones de balance:

$$N_{\text{salida}} = N_{\text{entrada}} + \delta_i * r$$

$$\text{Balance de BHET :} \quad 0 = N_{BHET}^1 - 107 * r$$

$$\text{Balance de MEG :} \quad N_{MEG}^4 = N_{MEG}^2 + 106 * r$$

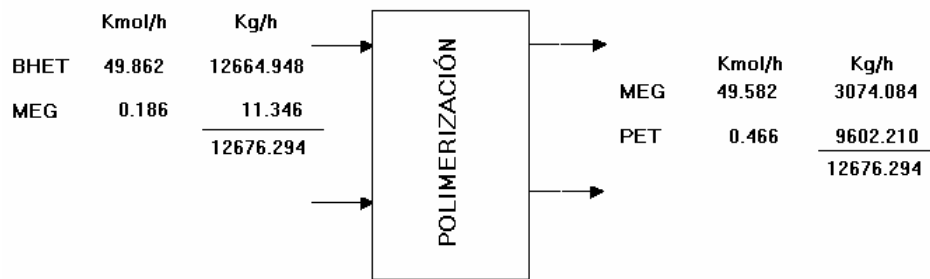
$$\text{Balance de PET :} \quad N_{PET}^3 = 0 + r$$

Con la información que se tiene, es posible resolver el sistema de ecuaciones y se obtienen los siguientes resultados.

$$N_{BHET}^1 = 49.862 \text{ Kmole/h}$$

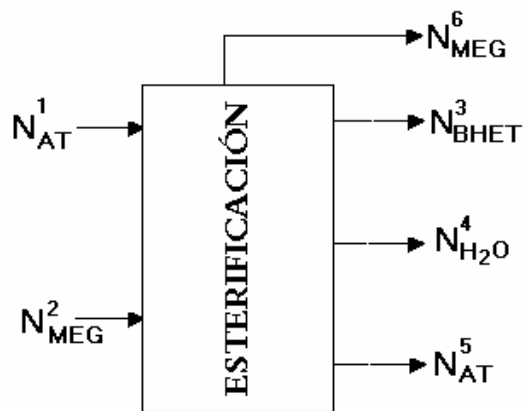
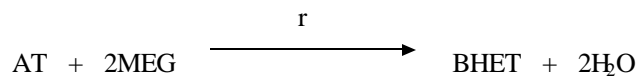
$$N_{MEG}^4 = 49.582 \text{ Kmole/h}$$

$$r = 0.466 \text{ Kmole/h}$$



### BALANCE DE LA ETAPA DE ESTERIFICACIÓN

Reacción:



Ecuaciones de balance:

Balance de AT :  $N_{AT}^5 = N_{AT}^1 - r$



Balance de MEG :  $N_{MEG}^6 = 0 - 2 * r$

$$N_{BHET}^3 = 0 + r$$

Balance de BHET :  $N_{BHET}^3 = 49.862$

Balance de H<sub>2</sub>O :  $N_{H_2O}^4 = 0 + 2 * r$

Relación de alimentación:  $\frac{N_{MEG}^2}{N_{AT}^1} = 1.27$

Relación de conversión :  $X_{MEG} = \frac{N_{MEG}^2 - N_{MEG}^6}{N_{MEG}^2} = 0.85$

Resolviendo las ecuaciones anteriores obtenemos los siguientes resultados.

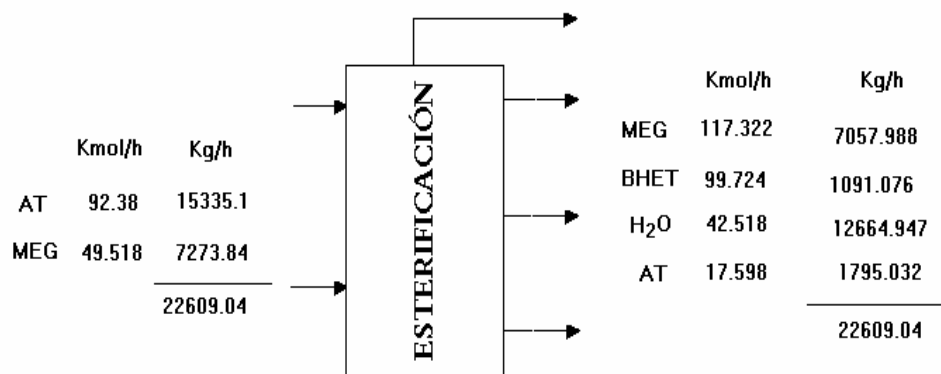
$$N_{AT}^1 = 92.38 \text{ Kmol/h}$$

$$N_{MEG}^2 = 117.322 \text{ Kmol/h}$$

$$N_{AT}^5 = 42.518 \text{ Kmol/h}$$

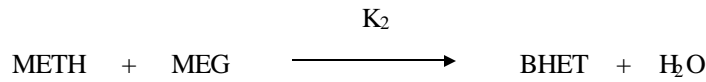
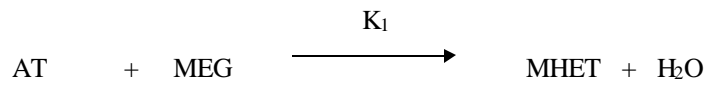
$$N_{MEG}^6 = 17.598 \text{ Kmol/h}$$

$$r = 49.862 \text{ Kmol/h}$$



Ecuaciones de diseño en función del tipo de reactor seleccionado:

El reactor seleccionado es un CSTR, ecuación de diseño:



$$V = \frac{(C_{MEG_0} - C_{MEG}) * v_0}{-r_A}$$

$$-r_{MEG} = K_1 * C_{AT} * C_{MEG} + K_2 * C_{MHET} * C_{MEG}$$

$$C_{MHET} = 2.325 \text{ mol / lt}$$

$$C_{AT} = 0.899 \text{ mol / lt}$$

$$C_{MEG_0} = 7.177 \text{ mol / lt}$$

$$C_{MEG} = 1.04973 \text{ mol / lt}$$

$$v_0 = 16347.75 \text{ lt / h}$$

$$K_1 = 0.3477 \text{ lt / mol * min} = 20.862 \text{ lt / mol * h}$$

$$K_2 = 0.08728 \text{ lt / mol * min} = 5.2368 \text{ lt / mol * h}$$

$$-r_{MEG} = 20.862 * 0.899 * 1.04973 + 5.2368 * 2.35 * 1.04973$$

$$-r_{MEG} = 32.4686 \text{ mol / lt * h}$$

$$V = \frac{(7.177 - 1.04973) \text{ mol / lt} * 16347.75 \text{ lt / h}}{32.4686 \text{ mol / lt * h}} = 3085.0445 \text{ lt}$$

Sobredimensionamiento:

$$V = 3085.0445 \text{ lt} \approx 3085 \text{ lt.}$$

Vs= volumen sobredimensionado

$$V_s = 3085 * 1.25 = 3856.25 \text{ lt}$$

### Balance de Energía:

El balance de energía se realiza para la etapa de esterificación.

$$\Delta H_{rxn} = \Delta H_{rxn}^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_p dt$$

$$\int_{T_0}^T \Delta C_p dt = \int_{T_0}^T A + B * T + C * T^2 + D * T^3 dt$$

$$\Delta H_{rxn1}^0 = 56.66 \text{ KJ / mol}$$

$$\Delta H_{rxn2}^0 = -108.46 \text{ KJ / mol}$$

$$\Delta H_{rxn1}(533.15 \text{ K}) = \Delta H_{rxn1}^0 + \int_{298.15}^{533.15} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{rxn1}(533.15 \text{ K}) = 56660 \text{ J / mol} + \int_{298.1}^{533.15} (24.899 - 0.1203 * T + 1.57e - 4 * T^2 - 4.77e - 7 * T^3) * dT$$

$$\Delta H_{rxn1}(533.15 \text{ K}) = 48618 \text{ J / mol}$$

$$\Delta H_{rxn2}(533.15 \text{ K}) = -108460 \text{ J / mol} + \int_{298.1}^{533.15} (20.222 - 0.119 * T + 1.998e - 3 * T^2 + 3.481e - 7 * T^3) * dT$$

$$\Delta H_{rxn2}(533.15 \text{ K}) = -25708.629 \text{ J / mol}$$

**Balance de energía para el reactor:**

$$\dot{Q} - \dot{W} - F_{A0} \int_{T_0}^T \sum q_i * C_{p_i} * dT + V \sum r_{ij} * \Delta H_{rxn}(T) = 0$$

$$T_0 = T$$

$$\dot{Q} - \dot{W} + V \sum r_{ij} * \Delta H_{rxn}(T) = 0$$

$$\dot{W} + \dot{Q} = V \sum r_{ij} * \Delta H_{rxn}(T)$$

**Cálculo de parámetros de diseño para transferencia de calor.**

**Tabulación de resultados para prediseño**

## PREDISEÑO MECANICO

El diseño del reactor se realiza para efectuar la reacción de esterificación, bajo las condiciones de operación establecidas para la producción industrial de PET.

El equipo básico para la producción de poliéster, esta compuesto por los siguientes elementos :

- El reactor con sus implementos necesarios, sistema de calentamiento, sistema de agitación.
- Una torre empacada con anillos Rasching de ½” para la separación del agua de esterificación y el reflujo de glicol a la reacción.
- Un condensador para los vapores que se producen.
- Un tanque premezclador con su unidad de agitación para adecuar las materias primas.
- Dos tanques receptores de condensado.
- Líneas de conducción de vapores y condensados, materias primas y aditivos.
- Líneas de servicios tales como corriente eléctrica, agua, gas inerte y vacío.

### **Dimensionamiento:**

El dimensionamiento se hace para un volumen del reactor de aproximadamente 3856 litros (para emplear máximo el 75% del volumen del reactor), con cuerpo de forma cilíndrica, cabeza abombada tipo esférico y fondo cónico para facilitar el desalojo del polímero.

### **Relación óptima de altura a diámetro (H / D)**

Un repaso a la literatura relativa a dimensionamiento de equipos para reacciones de polimerización<sup>3</sup>, recomienda relaciones de altura del reactor a diámetro desde 1:1 a 1.5:1.

En la escogencia de la relación más apropiada H / D, se debe buscar el diámetro más adecuado para lograr una agitación eficiente y también para exponer una mayor superficie para evaporación de los volátiles. Por esta razón se escoge la relación mínima H / D = 1:1

---

<sup>3</sup> Plastics : Materials and processing. A. Brent Strong

para satisfacer estas exigencias. Además este diámetro es conveniente si se considera el número de accesorios que se deben colocar en la tapa del recipiente.

El diámetro del reactor se calcula con el volumen de la masa reaccionante considerando que esta ocupa el volumen de la sección cilíndrica

$$V_c = 3.856 \text{ m}^3 = \frac{P}{4} D^2 H \quad \text{Ecuación 11}$$

como  $D = H$  entonces

$$3.856 = \frac{P}{4} D^3$$

despejando el diámetro,  $D = 1.7 \text{ m}$ .

### Volumen de la sección cónica

La masa reaccionante va a estar alojada, una parte en la sección cilíndrica y otra parte en la sección cónica. Para reactores de fondo cónico; la literatura<sup>4</sup> recomienda que el ángulo del cono, medido con respecto a la horizontal no debe ser mayor de  $60^\circ$ . De esta manera, se escoge este valor para tener un fondo cónico más agudo.

El volumen de la sección cónica es

$$V_{s,c} = \frac{P}{12} * D^2 * h \quad \text{Ecuación 12}$$

$$h = \frac{D}{2} * \tan(60^\circ) \quad \text{Ecuación 13}$$

De donde

$$h = 1.47 \text{ m}$$

$$V_{s,c} = 1.11 \text{ m}^3 = 1111.6 \text{ lt}$$

---

<sup>4</sup> A concise guide to plastics. Herbert R. Simonds

### Nivel del líquido en el reactor

Debido a que 1111.6 litros de masa reaccionante ocupan la sección cónica, entonces el nivel de llenado en la sección cilíndrica disminuye. El nivel del líquido  $h_L$ , se calcula de la siguiente manera:

$$V_{llenado} = 3085.044 \text{ lt} - 1111.6 \text{ lt} = 1973.44 \text{ lt} = 1.97 \text{ m}^3 \quad \text{Ecuación 14}$$

Este es el volumen de llenado de la sección cilíndrica. A partir de este valor y conociendo el diámetro, se calcula la altura del nivel en el reactor :

$$1.97 \text{ m}^3 = \frac{\pi}{4} * D^2 * h_L \quad \text{Ecuación 15}$$
$$h_L = 0.87 \text{ m}$$

### Volumen del abombamiento de la tapa

La tapa del reactor es abombada porque de esta forma el recipiente resiste mejor los esfuerzos mecánicos a que se somete, y además presenta mejores condiciones para la agitación y el trabajo con vapores.

El abombamiento de la tapa se calcula según la fórmula que aparece en la literatura

$$a = \frac{\sqrt{H^2 + D^2}}{2} \quad \text{Ecuación 16}$$

donde :

a : radio de abombamiento

H : Altura del recipiente

D : Diámetro del recipiente

De la ecuación se obtiene que  $a = 1.2 \text{ m}$

La altura y el volumen del casquete esférico formado por el abombamiento de la tapa, se calculan con las siguientes fórmulas :

$$f^2 - 2af + \frac{D^2}{4} = 0 \quad \text{Ecuación 17}$$

$$V_{c,e} = f^2 \mathbf{p} \left( a - \frac{f}{3} \right) \quad \text{Ecuación 18}$$

donde:

f : altura del casquete

$V_{c,e}$  : volumen del casquete esférico

Reemplazando los valores correspondientes y despejando adecuadamente en las ecuaciones

17 y 18 se tiene que :

$$f = 0.35 \text{ m}$$

$$V_{c,e} = 0.42 \text{ m}^3 = 420 \text{ litros.}$$

### Porcentaje de llenado del reactor

$$V_{TOTAL} = V_C + V_{S.C} + V_{c,e} = 5387.9 \text{ lt}$$

$$\% \text{ llenado} = \frac{3856.3}{5387.9} * 100 = 71.6\%$$

de esta manera quedan 1531.6 litros disponibles para los vapores de la reacción.

### Material de construcción

Los materiales de construcción de reactores para producción de polímeros más comúnmente usados son : el vidrio, el acero recubierto de vidrio y el acero inoxidable.

Las resinas y poliésteres necesitan altas temperaturas de reacción, frecuentemente arriba de 200 °C. El acero inoxidable es usualmente utilizado, ya que, además de sus propiedades de resistencia a condiciones físicas y químicas exigentes, es de fácil consecución y su maquinado y soldadura no requieren condiciones ni conocimientos especiales.

Los aceros del tipo 304 muestran buena resistencia a los efectos corrosivos del material de reacción; por tanto este tipo de acero inoxidable ofrece las garantías más apropiadas para la construcción de este reactor.

## Cálculo del espesor de la pared

El código A.S.M.E. define un recipiente de pared delgada como aquel con un espesor de pared menor que la mitad del radio interior del mismo; por lo tanto, el recipiente que se diseña, cabe dentro de esta definición.

Para los recipientes de pared delgada, los esfuerzos se suponen constantes a través del espesor de la pared.

La presión que actúa dentro de un cilindro produce esfuerzos longitudinales, circunferenciales o tangenciales; el esfuerzo tangencial es mayor que el longitudinal y por lo tanto es el que se considera como patrón para el cálculo del espesor de la pared del cilindro.

El reactor funciona para la presión de la esterificación de 40 psig. Consecuencia de esto, se considera la presión de trabajo, 40 psig y el espesor de la lámina se determina con la presión de prueba, que es el doble de la de trabajo, 80 psig.

ECUACIONES PARA CALCULAR EL ESPESOR DE RECIPIENTE A PRESIÓN <sup>5</sup>			
SECCIÓN	ECUACIÓN	CONDICIONES	ESPESOR t (plg)
CILÍNDRICA	$t = \frac{PR}{SE - 0.6 * P}$	$t = \frac{R}{2}$ P= 0.385*SE	0.2040
ESFÉRICA	$t = \frac{Pa}{2 * SE - 0.2 * P}$	t=0.356*R P= 0.665*SE	0.1443
CÓNICA	$t = \frac{PD}{2 * \cos\alpha(SE - 0.6 * P)}$	$\alpha \leq 30^\circ$	0.2356

Donde:

P: Presión de diseño, diferencia máxima de presión entre el interior y el exterior del reactor, 80 psi.

<sup>5</sup> Manual del Ingeniero Químico. Robert H. Perry



S: Máximo valor de esfuerzo tangencial, 9200psi, para acero inoxidable 304<sup>5</sup>.

E: Eficiencia de la soldadura; 0.7<sup>5</sup>.

R: Radio interno de la sección cilíndrica, 33.46 pulg.

a: Radio interno del casquete esférico, 47.24 pulg.

D: Diámetro de la base invertida del cono, 66.92 pulg.

$\alpha$ : Mitad del ángulo del cono medido con respecto a la horizontal, 30° .

t: Espesor de la pared, pulg.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el máximo valor para espesor de pared corresponde al de la sección cónica es decir  $t = 0.2356$  pulg. (Aproximadamente 6mm).

En el mercado se consigue lámina de acero inoxidable tipo 304 cuyo espesor es  $\frac{1}{4}$ " , la cual se considera apropiada según el resultado anterior.

### **Elementos de la tapa del reactor**

De acuerdo con las condiciones de operación consideradas para el diseño de este reactor y sus accesorios, la tapa debe tener los siguientes orificios:

- Para adicionar los reactantes, y aditivos al interior del reactor.
- Para instalación de un termofoso
- Para entrada del eje del agitador
- Para salida de los vapores de la reacción
- Para instalación de un manómetro
- Para mirilla de observación de la mezcla reaccionante
- Para mirilla de alumbrado interior.

La tapa debe estar unida al tanque de reacción por una brida que permita un desmonte fácil para la limpieza; las bridas que se sueldan a la tapa y al borde del recipiente de reacción ,

---

también deben ser de acero y no de otro material, para evitar contaminación por oxidación; además, entre las bridas se coloca un empaque de teflón o de caucho reforzado para obtener mayor hermeticidad en el reactor.

El orificio para introducir el termopar puede practicarse de  $\frac{1}{4}$ " , a dos centímetros del borde de la tapa y dentro de él se aloja el termopar. La manera como se monta el termopar se presenta más adelante.

Los diámetros de los orificios de la tapa se pueden dimensionar así: para el diámetro del orificio de carga de los reactantes, lo mismo que el orificio de la salida de los vapores a la torre empacada y al condensador, se puede especificar un diámetro nominal de 4 pulg. Un diámetro mayor ocupa demasiado espacio en la tapa y uno menor dificulta la adición de la pasta viscosa de AT-MEG.

Los diámetros de los orificios para instalar el manómetro se toman de  $\frac{1}{2}$ " de acuerdo con otros reactores de polimerización, y por la disponibilidad de tubería de ese calibre en el mercado.

El diámetro del orificio del agitador está determinado por la disponibilidad de sellos para el mismo.

Para los orificios de las mirillas, lo mismo que para los de alimento de materias primas y salida de vapores, se escoge un diámetro de 4 pulg. El vidrio utilizado en la mirilla de observación debe resistir hasta la presión de prueba del reactor (80 psi), mientras que el utilizado para la mirilla de alumbrado debe soportar hasta 70 psi para que sirva como disco de ruptura cuando accidentalmente el reactor se sobrepresione peligrosamente; se escoge esta mirilla puesto que la otra es la que queda expuesta a la vista los vidrios se deben montar en una brida, la cual debe tener su respectivo empaque de teflón o caucho reforzado.

## DISEÑO DEL SISTEMA DE AGITACIÓN

Los objetivos del diseño del sistema de agitación para el proceso de producción de PET son varios:

- Mantener la suspensión de AT y MEG procedente del premezclador, durante la esterificación, facilitando la interacción química.
- Favorecer la transmisión de calor entre la masa reaccionante y el fluido de calentamiento.

En la elaboración industrial de fluidos de alta viscosidad, se ha demostrado que el agitador de aspa helicoidal es más eficiente que cualquier otro agitador de forma convencional\*. Por lo tanto se escoge este tipo de agitador para el reactor de producción de PET.

### **Agitadores de aspa helicoidal**

Son los más convenientes para procesos de mezclado y agitación con bajos números de Reynolds (flujo laminar) pues el tiempo necesario para alcanzar un cierto grado de homogeneidad en fluidos viscosos es mucho más corto con un agitador de aspa helicoidal que con una turbina; se utilizan en reacciones de polimerización.

Aunque los requerimientos de potencia para un agitador de aspa helicoidal son muchos más altos que los de las turbinas para un mismo número de Reynolds, la energía requerida para obtener un grado de homogeneidad dado es considerablemente menor.

La ecuación para predecir el consumo de potencia, es deducida a partir de un modelo desarrollado mediante un análisis del flujo de arrastre cerca de las hojas usando la hidrodinámica del fluido durante el mezclado.

El modelo está basado en el principio de que el torque ejercido sobre un impulsor en rotación, es debido a la fuerza de arrastre ejercida por el flujo del fluido alrededor de la

---

\* Manual del Ingeniero Químico.

hoja del impulsor.

### **Factores que influyen la potencia**

El consumo de potencia aumenta con el incremento de la longitud, inclinación, ancho y número de hojas, así como con el incremento del diámetro del impulsor. La potencia no es fuertemente afectada por el ancho de la hoja; sin embargo, la capacidad de bombeo del agitador de hoja ancha es marcadamente superior dando a este impulsor una alta eficiencia de mezclado.

El impulsor de una sola hoja tiene solo una ligera capacidad de bombeo o baja efectividad de mezclado, siendo su consumo de potencia la mitad de la consumida por un impulsor de doble hoja.

### **Ecuaciones para el cálculo de la potencia**

La nomenclatura usada es la siguiente :

$d$  : diámetro del agitador , m

$d_s$  : diámetro del eje del agitador , m

$D$  : diámetro del reactor ,m

$h$  : altura del agitador ,m

$H$  : altura del líquido en el reactor, m

$l$  : longitud de la hoja del agitador, m

$n_b$  : número de hojas

$N$  : velocidad de rotación del agitador, r.p.s.

$N_f$  : velocidad de rotación del fluido relativa al agitador, r.p.s.

$N_p$  : número de potencia, adimensional

$$N_p = \frac{P}{\rho * N^3 * d^5} \quad \text{Ecuación 19}$$

$P$  : potencia consumida , W

$R_b$  : radio de la hoja del agitador , m

$Re$  : número de Reynolds para sistemas agitados, adimensional

$$\text{Re} = \frac{d^2 * N * r}{m} \quad \text{Ecuación 20}$$

$\text{Re}_b$ : número de Reynolds alrededor de la hoja, adimensional.

$$\text{Re}_b = \frac{2 * p * R_b * N_r * r * w}{m} \quad \text{Ecuación 21}$$

$N_r$  es la velocidad rotacional relativa del fluido, la cual es obtenida de datos experimentales. Sin embargo, en general, la velocidad del fluido es mucho menor que la del agitador, y como primera aproximación, podemos establecer que  $N_r = N$ , la velocidad de rotación del agitador. Esto es especialmente cierto a bajos valores de  $N$ .

El número de potencia para agitadores de aspa helicoidal es:

$$N_p = 7.9 * n_b * \left(\frac{w}{d}\right)^{0.16} * \frac{[5.8 \text{Re}_b^{0.26} \text{sen} \gamma + 1.8 \text{cos} \gamma]}{\text{Re}^{0.93} * \left(\frac{D}{d}\right)^{0.91} * \left(\frac{d}{l}\right)^{1.23}} \quad \text{Ecuación 22}$$

De acuerdo a la ecuación 22 se puede decir que la relación  $D/d$  expresa la influencia del espacio hoja-pared del reactor,  $d/l$  caracteriza la geometría del agitador y se aprecia también que el ancho de la hoja tiene solo una pequeña influencia en el consumo de potencia, como es indicado por el exponente 0.16 de  $w/d$ .

La ecuación 22 es exacta en los intervalos:

$$1.11 \leq \frac{D}{d} \leq 1.37$$

$$0.09 \leq \frac{w}{d} \leq 0.19$$

Doblando el ancho de la hoja se dobla la capacidad de bombeo y la velocidad de mezclado; aunque las suposiciones hechas al modelo vienen a ser menos válidas cuando la relación  $w/d$  es incrementada, buenas predicciones son obtenidas para valores de  $w/d = 0.2$

## ***Diseño del agitador***

Deben diseñarse dos agitadores, uno para la sección cilíndrica del reactor y otro para la sección cónica; cada uno se diseña de acuerdo a la forma de la sección que lo contiene. El de la sección cilíndrica se construye de dos hojas y el de la sección cónica de una sola, para evitar dificultades de maquinado y además porque con una sola hoja basta para agitar la masa de esta sección. Esta hoja única del agitador inferior es la continuación de una de las dos hojas del agitador superior. Ambos agitadores están sujetos al mismo eje, como se aprecia en la figura de las dimensiones del agitador.

### **Agitador de la sección cilíndrica**

El diámetro del reactor es  $D = 1.7$  m

Tomando la menor relación  $D / d$ , para obtener un mayor grado de mezcla  $\frac{D}{d} = 1.11$

entonces:

$$d = 1.53 \text{ m}$$

$$\text{y } R_b = 0.765 \text{ m}$$

Para mayor capacidad de bombeo tomamos :  $\frac{w}{d} = 0.2$

$$\text{Por tanto } w = 0.306 \text{ m}$$

La altura a la cual llega el nivel del líquido es aproximadamente  $H = 0.87$  m , medida a partir de la base de la sección cilíndrica; se toma esta misma altura como, la altura del agitador ; o sea,  $h = 0.87$  m.

Con el fin de establecer la longitud de la hoja, debemos tener en cuenta la inclinación del aspa y el número de vueltas que da el aspa en una altura de 0.87 metros.

Los mejores resultados de eficiencia de mezclado se han conseguido con un ángulo de inclinación de la hoja de  $\Psi = 7^\circ$ . Utilizando este valor de  $\Psi$ , se procede a determinar el número de vueltas de la siguiente manera :

Suponemos un número de vueltas igual a 1.5 , el cual se estima adecuado, y se verificará cuando determinemos el ángulo de inclinación.

La proyección de una hélice sobre un plano es una curva senoidal, de manera que la proyección del aspa del agitador sobre el plano y-z es la curva de la figura 1.

Según el anexo 1 , esta curva tiene la ecuación :

$$y = A * \text{sen} \left( \frac{z}{B} \right) \quad \text{Ecuación 23}$$

llamando t al parámetro angular, la longitud z es :  $Z = B * t$

Así, cuando el parámetro angular es  $t = 3\pi$ , que corresponde a 1.5 vueltas, la longitud Z que representa la altura del agitador h , es:  $Z = 0.87 \text{ m}$

De modo que :

$$B = \frac{Z}{t} = \frac{0.87}{3\pi} = \frac{0.29}{\pi} \text{ m}$$

A es el radio del agitador ,  $R_0$  , entonces la ecuación 23 se convierte en :

$$y = 0.765 * \text{sen} \left( \frac{\pi}{0.29} Z \right) \quad \text{Ecuación 24}$$

Para determinar el ángulo de inclinación del aspa debemos hacerlo sobre los puntos de la curva 1 donde el ancho de la hoja se proyecta como un punto sobre el plano y-z . estos puntos son  $(0 - 0)$  ,  $(0.2 - 0)$  ,  $(0.4 - 0)$  y  $(0.6 - 0)$  .

La derivada de la ecuación 24 calculada en cualquiera de estos puntos es la pendiente de la recta tangente a la curva en dicho punto; esta pendiente es la tangente del ángulo complementario al ángulo de inclinación.

Escogemos el punto  $(0 , 0)$  por presentar más facilidad de cálculo.

La derivada de la ecuación 24 es :

$$\frac{dy}{dz} = 2.64 * \pi * \cos \left( \frac{\pi}{0.29} Z \right)$$

calculada en  $Z = 0$

$$\frac{dy}{dz} = 8.2896$$

que es la tangente del ángulo  $\theta$  en la figura 1 y corresponde a  $\theta = 83.12^\circ$

de manera que  $\Psi = 90 - 83.12 = 6.9^\circ \cong 7.0^\circ$

que es el valor del ángulo de inclinación de la hoja y es bastante aproximado al valor de  $7.0^\circ$ , de modo que la suposición inicial de que el aspa da  $1\frac{1}{2}$  vueltas en el espacio de 0.87m es aceptada con una buena aproximación.

De acuerdo con el anexo 1, la longitud de la hélice está dada por la ecuación

$$L = \sqrt{(A^2 + B^2)} \int_{t_1}^{t_2} dt \quad \text{Ecuación 25}$$

donde los límites de integración son los valores del parámetro angular desde el extremo inicial de la hoja,  $t_1 = 0$  hasta el extremo donde completa 1.5 vueltas,  $t_2 = 3\pi$  y  $A = R_b$  y

$B = \frac{0.29}{p}$ . Sustituyendo en la ecuación 25, la longitud de la hoja es  $l = 7.26$  m.

### **Agitador de la sección cónica**

Esta parte del agitador consta de una sola hoja y el ancho del agitador va reduciéndose de acuerdo con la forma cónica del reactor.

El ancho de la hoja es el mismo que el de las hojas superiores pues es la continuación de una de estas.

El aspa helicoidal ubicada en esta sección cónica, da una sola vuelta reduciéndose su radio como se explicó anteriormente, para así tener una altura de 0.58 m y dejar un espacio en el fondo del reactor de 0.89 m facilitando de esta manera la evacuación del monómero.

### **Cálculo de la potencia consumida**

La potencia depende del tipo de flujo en el reactor y de las propiedades del fluido así como de las proporciones geométricas del agitador y el reactor.



### Potencia en la sección cilíndrica

Se escogen las condiciones que causan el mayor consumo de potencia para diseñar un sistema capaz de trabajar eficientemente en las condiciones más exigentes; estas condiciones son las del proceso de polimerización en su etapa final en la cual el PET presenta la más alta viscosidad .

La viscosidad del PET, el cual se comporta como un fluido no newtoniano, está dada por la expresión \* :

$$m = 2.914 * [\eta]^{4.818} g^{-0.15} \exp\left(\frac{5210}{T}\right) \quad \text{Ecuación 26}$$

donde :

$\mu$  : viscosidad en poises

$[\eta]$  : viscosidad intrínseca del polímero

$\gamma$  : tasa de corte ,  $s^{-1}$

T : temperatura , K

De acuerdo con Mc Cabe, la tasa de corte es el cambio de velocidad tangencial con respecto al radio del agitador, es decir :

$$g = \frac{dv}{dr} \quad \text{Ecuación 27}$$

siendo :  $v = 2 * p * N * r$  Ecuación 28

entonces :  $\gamma = 2 * \pi * N$

Sustituyendo N en la anterior ecuación se tiene :

$$\gamma = 1.3616 s^{-1}$$

La viscosidad intrínseca  $[\eta]$  del polímero final es 0.645, valor exigido para el hilado del PET.

La temperatura es la de la reacción de policondensación 565 K.

Sustituyendo estos valores en la ecuación 26 , obtenemos :

---

\* Handbook of plastics and elastomers. Charles A Harper.

$$\mu = 3400.744 \text{ poises}$$

$$\mu \cong 340 \text{ Kg} / \text{m}^*\text{s}$$

se calcula el número de Reynolds alrededor de las hojas con la ecuación 21, teniendo :

$$Re_b = 1.143$$

El número de Reynolds para agitación es :

$$Re = 1.82$$

Reemplazando las diferentes dimensiones del agitador calculadas anteriormente y las propiedades del fluido, en la ecuación 22 , el número de potencia es :

$$N_p = 108.7$$

Despejando la potencia de la ecuación 19, se tiene :

$$P = 11314.18 \text{ W}$$

### **Potencia en la sección cónica**

El consumo de potencia del agitador ubicado en la sección cónica se calcula suponiendo un agitador alojado en una sección cilíndrica de dimensiones promedio de las del agitador de forma conica.

Siguiendo el mismo procedimiento utilizado para el cálculo de la potencia de la sección cilíndrica, se procede a calcular la potencia con los datos del agitador representativo de la zona cónica. Sus dimensiones son :

$$W : 0.306 \text{ m}$$

$$d : 0.58 \text{ m}$$

$$R_b : 0.29 \text{ m}$$

$$n_b : 1$$

La sección cilíndrica que representa la sección cónica real del reactor tiene el siguiente diámetro:

$$D = d + 2 * (\text{distancia hoja} - \text{pared})$$

$$D = 0.58 + 2 * (0.085) = 0.75 \text{ m}$$

Para determinar el ángulo de inclinación del agitador se sigue el mismo procedimiento anterior para el agitador de la sección cilíndrica.

$$H = 0.58 \text{ m} = Z \text{ en una vuelta.}$$

$$B = \frac{Z}{t} = \frac{0.58}{2 * p} = \frac{0.29}{p}$$

$$y = 0.29 \operatorname{Sen} \left( \frac{p}{0.29} Z \right)$$

$$\frac{dy}{dz} = p \operatorname{Cos} \left( \frac{p}{0.29} Z \right)$$

$$\frac{dy}{dz} = p = 3.1415 \quad \text{en } Z = 0$$

$$q = 72.34$$

$$y = 90 - 72.34 = 17.66^\circ$$

Aplicando la ecuación 25, cuando la cinta da una sola vuelta ( $0 \leq t \leq 2\pi$ ), la longitud de la hoja del agitador es :

$$L = 1.91 \text{ m}$$

Con las mismas propiedades del fluido usadas para el caso anterior y con las ecuaciones 19, 21, y 22 se obtiene que la potencia del agitador que representa la sección cónica es :

$$Re_b = 0.433$$

$$Re = 0.2616$$

$$N_p = 266.37$$

$$P = 217.05 \text{ W}$$

La potencia consumida por ambos agitadores es :

$$P = 217.05 \text{ W} + 1131418 \text{ W}$$

$$P = 1153123 \text{ W} = 15.46 \text{ HP}$$

### **Diseño del eje del agitador**

Para diseñar el eje del agitador son importantes dos factores , el material de construcción, y el diámetro del eje. A continuación se definen estos dos factores:

#### ✓ **Material de construcción**

Como se ha mencionado antes, el material elegido es acero inoxidable para todas las partes del reactor en contacto con la mezcla reactante. El agitador, por su constante movimiento, sufre un desgaste mayor, por eso debe elegirse un acero de bastante resistencia a la abrasión. Se selecciona un acero tipo 304 duro, por su alta resistencia.

### ✓ Diámetro del eje

Los diámetros de los árboles y ejes de los agitadores se calculan con base en la resistencia mecánica.

El diámetro del eje ( $d_s$ ), en cm, según la referencia\* viene dado por la siguiente ecuación:

$$d_s = H * \left( \frac{P}{N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Ecuación 29}$$

donde:

H: coeficiente que depende de la magnitud del esfuerzo admisible, varía entre 10 y 15 y es una medida de la confiabilidad del material de construcción.

P : potencia a transmitir, en CV

N : velocidad del eje del agitador, en r.p.m.

Se toman los siguientes valores :

H : 12, valor empírico a criterio del diseñador , entre más confiable el material, más cercano este valor a 10.

Para aceros inoxidable el valor dado es el usual.

P : 15 C.V.

N : 13 r.p.m.

Reemplazando los valores anteriores , se tiene :

$$d_s = 12.6 \text{ cm}$$

### Selección del sello del eje del agitador

Un factor que se considera importante es el escape de material gaseoso del reactor, por cuanto estos vapores pueden ser peligrosos por su inflamabilidad o por su toxicidad y además porque representan pérdidas de material reactante que pueden llegar a alterar la formulación inicial de la mezcla.

---

\* Manual del Ingeniero Químico.

Un punto de fuga muy común en reactores agitados es el agujero por donde penetra el eje del agitador en el reactor, razón por la cual en este punto se coloca un arreglo que reduce al mínimo el escape del gas; los arreglos más comunes incluyen el uso de prensaestopas y de sellos mecánicos.

El fundamento del funcionamiento de un sello mecánico es la posición de una superficie apropiada, lo más cerca posible al eje, cuya separación determina el grado de hermeticidad; es deseable que el eje gire lo más cerca posible de la superficie sellante, pero sin tocarlo, por las pérdidas de potencia que produce la fricción y además el calor generado puede producir la destrucción del sello. En la práctica siempre existe alguna fricción y los sellos utilizados cuentan con medios para disipar el calor producido ya sea por lubricación o con anillos disipadores de calor.

La selección del sello para el eje del agitador involucra consideraciones de condiciones de operación, como diferencia de presión entre el interior y el exterior del reactor, corrosividad y naturaleza de los fluidos a sellar, dimensiones y velocidad del eje; lo mismo que consideraciones de tipo económico.

De acuerdo con las condiciones de operación, el tamaño del reactor y por su menor costo, comparado con un sello mecánico, un prensaestopas es suficiente para garantizar la hermeticidad del equipo.

## DISEÑO DEL SISTEMA DE CALENTAMIENTO PARA EL REACTOR

En reacciones de polimerización se requiere energía calórica para fundir y evaporar la materia prima, llevar los reactantes a temperatura de reacción y para mantener la temperatura de reacción; esta energía puede suministrarse por métodos indirectos tales como baños termostataados o camisas con circulación de un fluido de calentamiento.

Los métodos directos son de más bajo costo pero no dan un calentamiento uniforme de la mezcla reactante ni distribución uniforme de la temperatura en las paredes del reactor; esto da lugar a la formación de manchas calientes o frías en el reactor, resultando la formación de polímeros de características distintas en la misma cochada, alterando la distribución del polímero; también pueden aparecer coloraciones indeseadas en este.

**Los métodos indirectos son mucho más costosos tanto de instalar como de operar, pero dan**

uniformidad de calentamiento y de temperatura en el reactor, y permiten un control más exacto de la reacción.

El reactor usará el sistema de calentamiento indirecto con circulación del fluido térmico , el fluido que se utiliza es el aceite térmico Dowtherm "A".

El Dowtherm "A" se usa en procesos con temperaturas entre 200 y 400 °C; este compuesto es una mezcla eutéctica que contiene 73.5% de óxido de difenilo y 26.5% de difenilo; a temperatura ambiente es un líquido claro e incoloro, pero que se oscurece con el uso, no reacciona con los metales que se utilizan en la construcción de los sistemas de transferencia de calor, no es tóxico, es muy estable a temperatura moderadas, pero por encima de 400 °C se descompone dando lugar a la aparición de benceno el cual se escapa como vapor por las tuberías de ventilación del sistema de circulación; también puede ocurrir la carbonización del Dowtherm "A" al entrar en contacto con las llamas con riesgo de explosión.

## UNIDAD DE CALENTAMIENTO

El sistema más apropiado para este tipo de procesos, es el de un sistema de calentamiento indirecto, con circulación de un fluido.

Como consideraciones generales para el cálculo de este sistema se tienen las siguientes:

- Se usa Dowtherm “A” líquido, el cual entra por la parte inferior del reactor y sale por la parte superior del mismo.
- La temperatura de diseño del sistema de calentamiento es 260 °C (500°F), que es la temperatura de reacción de esterificación.
- Todas las propiedades físicas y termodinámicas de los reactantes se toman a las condiciones más exigentes para el sistema de calentamiento.

Calculo del coeficiente de diseño

El coeficiente total de diseño  $U_D$  se define así <sup>7</sup>:

$$U_D = \frac{U_C * h_d}{U_C + h_d} \quad \text{Ecuación 30}$$

$$U_C = \frac{h_c * h_{oi}}{h_c + h_{oi}} \quad \text{Ecuación 31}$$

donde:

$U_C$  : Coeficiente limpio total de transferencia de calor. Btu / hr \* pie<sup>2</sup> \* °F

$h_d$  : Coeficiente de transferencia de calor para depósitos. Btu / hr \* pie<sup>2</sup> \* °F

$h_{oi}$  : Coeficiente de película referido al diámetro interno del reactor.

$U_D$  : Coeficiente de diseño.

### Cálculo de $h_c$ :

Para agitadores mecánicos tipo aspa helicoidal y para un intervalo de número de Reynolds de 8 a  $10^5$  se tiene la siguiente ecuación<sup>8</sup> :

---

<sup>7</sup> Procesos de transferencia de calor. Donald Q. Kern

$$\frac{h_c D}{k} = 0.633 \left( \frac{L^2 Nr}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{cm}{k} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{m}{m_w} \right)^{0.18} \quad \text{Ecuación 32}$$

donde :

D : 5.57 pies, diámetro interno del reactor.

L : 5.02 pies, ancho del agitador.

K :  $0.153 \frac{\text{BTU}}{\text{h} * \text{pie} * ^\circ\text{F}}$ , conductividad térmica de la masa reaccionante.

c :  $0.564 \frac{\text{BTU}}{\text{lb} * ^\circ\text{F}}$ , calor específico del etilenglicol.

$\mu$  :  $6042.291 \frac{\text{lb}}{\text{pie} * \text{hr}}$ , viscosidad de la masa reaccionante.

$\rho$  :  $86.34 \text{ lb} / \text{pie}^3$ , densidad de la mezcla reaccionante.

Se puede suponer que la viscosidad de la mezcla reaccionante a la temperatura de pared del reactor ( $\mu_w$ ) es aproximadamente igual a la de la mezcla a la temperatura de operación, por tanto :

$$\left( \frac{m}{m_w} \right)^{0.18} \cong 1.0$$

Reemplazando los datos anteriores y despojando  $h_c$  en la ecuación 32 se tiene :

$$h_c = 31.34 \frac{\text{Btu}}{\text{h} * \text{pie}^2 * ^\circ\text{F}}$$

### Calculo de $h_o$

Los datos para este valor son limitados; sin embargo, este coeficiente es a menudo relativamente elevado en comparación con la resistencia general a la transferencia de calor.

En la literatura\*, se reporta el coeficiente de película  $h_f$  más característico de los aceites térmicos, dentro de los cuales se clasifica el Dowtherm "A".

<sup>8</sup> Manual del Ingeniero Químico.

\* Manual del Ingeniero Químico. Robert H. Perry



$$h_o = 371 \frac{Btu}{pi e^2 * h^{*o} F}$$

El coeficiente de película para el Dowtherm “A” líquido, referido al diámetro interno del reactor es :

$$h_{oi} = h_o \frac{DO}{DI} \quad \text{Ecuación 33}$$

DI : 1.7 m

DO : DI + 2 \* (espesor lámina )

DO = D<sub>OR</sub> = 1.7127 m

Reemplazando estos valores en la ecuación 33 :

$$h_{oi} = 373.77 \frac{Btu}{h^{*} pi e^2 *^{o} F}$$

#### Calculo de h<sub>d</sub>

El ensuciamiento se refiere a cualquier capa o deposito de materias extrañas en la superficie de transferencia de calor. Por lo común, estos materiales tienen baja conductividad térmica, lo que provoca una resistencia mayor a la transferencia de calor.

El coeficiente para líquidos usados como medios de transferencia de calor y para líquidos que forman polímeros se extraen de la literatura<sup>9</sup>.

$$\text{Para líquidos : } h_d = 1000 \frac{Btu}{h^{*} pi e^2 *^{o} F}$$

$$\text{y para los segundos : } h_d = 200 \frac{Btu}{h^{*} pi e^2 *^{o} F}$$

Por lo tanto el coeficiente total de obstrucción será :

$$\frac{1}{h_d} = \frac{1}{1000} + \frac{1}{200}$$

$$\text{o sea : } h_d = 166.67 \frac{Btu}{h^{*} pi e^2 *^{o} F}$$

---

<sup>9</sup> Plastics Engineering Handbook. Joel Frados.

### Calculo de $U_c$

Con los datos anteriores, obtenemos el coeficiente de transferencia de calor limpio :

$$U_c = 28.92 \frac{Btu}{hr * pie^2 * ^\circ F}$$

Con los valores de  $U_c$  y  $h_d$  calculados anteriormente se tiene que el coeficiente total de diseño de la unidad de calentamiento es :

$$U_D = 24.64 \frac{Btu}{hr * pie^2 * ^\circ F}$$

### Calculo del área de transferencia de calor

$$A_{s.c} = \mathbf{p} \frac{D}{2} \left( \frac{D^2}{4} + h^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad \mathbf{Ecuación 34}$$

$A_{s.c}$  : área de la sección cónica.

$h$  : 1.47 m

$D$  : 1.7 m

$A_{s.c}$ : 4.53 m<sup>2</sup>

El área cilíndrica es la cubierta por el serpentín.

$$A_C = \mathbf{p} D h_j$$

$A_C = 4.96 \text{ m}^2$

El área total de transferencia de calor es 9.5 m<sup>2</sup>. (102.15 pie<sup>2</sup>)

### Cálculo del tiempo de arranque

Es el tiempo que requiere el sistema para llegar a la temperatura de reacción desde la temperatura ambiente.

Se calcula mediante la siguiente ecuación :

$$\ln\left(\frac{T_1 - t_1}{T_1 - t_2}\right) = \frac{WC}{Mc} * \left(\frac{K_1 - 1}{K_1}\right) * q_A \quad \text{Ecuación 35}$$

donde:

$q_A$  : tiempo de arranque, hr.

$T_1$  : temperatura de entrada de Dowtherm, 600 °F.

$t_1$  : temperatura ambiente, (25 °C) = 77 °F.

$t_2$  : temperatura de la reacción, (260 °C) = 500 °F

$W$  : flujo de Dowtherm, 1000 lb/h, valor mínimo de flujo para el menor tiempo de arranque.

$C$  : capacidad calorífica del Dowtherm "A", 0.56 Btu / lb \* °F.

$M$  : cantidad de masa reaccionante.

$c$  : capacidad calorífica de la masa reaccionante, 0.564 Btu / lb \* °F.

$$K_1 = e^{\frac{U * A}{W * C}}$$

siendo:

$U$  : coeficiente de diseño del equipo. 24.64 Btu / h \* pie<sup>2</sup> \* °F

$A$  : área de transferencia de calor. 102.15 pie<sup>2</sup>

Reemplazando los respectivos valores en la ecuación 35 :

$$K_1 = 1.5674$$

$$\theta_A = 1.87 \text{ horas.}$$

### Calculo de la energía de calentamiento :

En las referencias \* se encontraron las expresiones para determinar la energía en Btu / hr que necesita el proceso en sus etapas fundamentales; estas formulas se muestran a continuación :

---

\* Plastics Institute of America y Materials and Processing

Energía para el arranque:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + 0.75Q_4 + Q_5 + 10\%S$$

Energía para la operación :

$$Q_4 + Q_6 + 10\%S$$

donde :

$Q_1$  : calor necesario para llevar el material de reacción de la temperatura ambiente hasta la temperatura de reacción.

$Q_2$  : calor necesario para llevar el equipo o reactor de la temperatura ambiente hasta la temperatura de reacción.

$Q_3$  : calor necesario para vaporizar el material de reacción durante el tiempo de arranque.

$Q_4$  : calor perdido por conducción y convección desde la superficie del reactor, para un tipo de aislante específico.

$Q_5$  : calor necesario para llevar el aislante de la temperatura ambiente hasta la temperatura de reacción.

$Q_6$  : calor consumido como calor de reacción.

10% S : factor de seguridad, se toma el 10% del calor total de los otros sumandos.

### Cálculo de $Q_1$

La referencia\* recomienda la siguiente fórmula:

$$Q_1 = \frac{V d C_p (T_r - T_\infty)}{q_A} \quad \text{Ecuación 36}$$

V : volumen de la mezcla reactante,  $\text{pie}^3$ .

d : densidad de la mezcla reactante,  $86.34 \text{ lb} / \text{pie}^3$ .

$C_p$  : calor específico de la mezcla reactante,  $0.564 \text{ Btu} / \text{lb} \text{ }^\circ\text{F}$

$T_r$  : Temperatura de reacción,  $500 \text{ }^\circ\text{F}$

$T_\infty$  : temperatura ambiente,  $77 \text{ }^\circ\text{F}$

- Materials and Processing.

$\theta_A$  : tiempo de arranque, 1.87 horas.

Reemplazando en la ecuación 36 ,  $Q_1 = 120615.75 \text{ Btu / hr}$ .

### Calculo de $Q_2$

Se utiliza la misma ecuación 36 siendo V el volumen obtenido de multiplicar el área de la lamina necesaria para construir el reactor y el serpentín de calentamiento por el espesor de la lamina (1 / 4" ); esta área se calcula de la siguiente manera :

$$A_C = p D H$$

$$A_C = 9.15 \text{ m}^2$$

$$A_{c.e} = 2 p a f$$

$$A_{c.e} = 2.64 \text{ m}$$

$$A_{S.C} = 4.53 \text{ m}^2 \quad (\text{calculada anteriorme nte})$$

$$A_{\text{serpentin}} = A_1 + A_2$$

$$A_1 = \frac{p d_t l_t}{2}$$

$$l_t = n p D_{OR}$$

$$d_t = 0.1 \text{ m}$$

$$h = h_j = 0.93 \text{ m}$$

$$\frac{0.93}{0.1} = 9.3 \text{ vueltas} \cong 9$$

$$l_t = 48.4 \text{ m}$$

$$A_1 = 7.6 \text{ m}^2$$

$$A_2 = \frac{\pi d_t l_t}{2}$$

$$\frac{D_{OR}}{2} = 0.856 \text{ m}$$

$$h_j = \frac{D_{OR}}{2} \tan 60^\circ = 1.48 \text{ m}$$

$$\frac{1.48}{0.1} = 14.8 \text{ vueltas} \cong 15$$

$$l_t = 40.32 \text{ m}$$

$$A_2 = 6.33 \text{ m}^2$$

$$A_{total \text{ serpentin}} = 13.93 \text{ m}^2$$

$$A_{TOTAL} = A_C + A_{d.e} + A_{s.c} + A_{serpentin}$$

$$V = A_{TOTAL} * \text{espesor lamina}$$

$$V = 0.088 \text{ m}^3 = 3.11 \text{ pie}^3$$

Finalmente reemplazando los respectivos valores,  $Q_2 = 42304.07 \text{ Btu / h}$

### Calculo de $Q_3$

Es el calor necesario para vaporizar todo el glicol de la carga del reactor.

$$Q_3 = \frac{\%C V d l}{q_A} \quad \text{Ecuación 37}$$

donde :

%C : fraccion en peso de glicol , 0.322

d : densidad de la mezcla reactante, 86.34 lb / pie<sup>3</sup>

λ : calor latente de vaporización del glicol, 186.5 Btu / lb

Sustituyendo en la ecuación 37,  $Q_3 = 44058.43 \text{ Btu / h}$

### Calculo de $Q_4$ y determinación del espesor del aislante

Como es necesario mantener una determinada temperatura en la masa reaccionante; es indispensable la utilización de un material aislante que contrarreste las perdidas de calor por convección y radiación. Para conseguir este aislamiento se selecciona por su

disponibilidad en el mercado, lana de vidrio, revestida a su vez con una tela de fieltro de asbesto para su protección.

Las pérdidas de calor hacia el medio ambiente, se calcularon a partir de una función calórica, que graficada contra el diámetro exterior del aislamiento, determina un espesor adecuado para evitar grandes pérdidas y a la vez un equipo desproporcionado.

- Balance de calor :

La velocidad de disipación de calor a través del aislamiento de un tubo, esta dada por la ecuación :

$$Q = \frac{2 p K L (T_i - T_o)}{\ln \left( \frac{D_o}{D_i} \right) + \frac{2 K}{H_o D_o}} \quad \text{Ecuación 38}$$

donde :

K : conductividad térmica del aislamiento.  $5.0004 \cdot 10^{-2}$  Btu / h \* pie\* °F

L : longitud del tubo. 5.58 pies

T<sub>0</sub> : temperatura exterior del aislamiento. 104 °F (se toma como 40°C considerada apropiada al contacto con la piel ).

D<sub>0</sub> : diámetro exterior del aislamiento. (supuesto 120 cm)

H<sub>0</sub> : coeficiente combinado de convección y radiación.

ρ<sub>a</sub> : densidad del aislante 9.4 lb / pie<sup>3</sup>

Cp<sub>a</sub> : calor específico del aislante 0.157 Btu / lb \*°F

El coeficiente de película combinado puede evaluarse de la siguiente ecuación:

$$H_o = 3.56 \left( T_o - \frac{T_\infty}{D_o} \right)^{0.25} \quad \text{Ecuación 39}$$

D<sub>0</sub> en milímetros.

Suponemos un valor de D<sub>0</sub> = 120 cm, el cual se estima adecuado y se verifica cuando se determine el espesor del aislamiento.

$$H_0 = 8.941 \text{ Kcal / h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{°C}$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación 38 con  $L = 5.58$  pies tenemos :

$$Q = \frac{795.4}{\ln\left(\frac{D_0}{94.27}\right) + \frac{1.665}{D_0}} \quad \text{Ecuación 40}$$

En la ecuación 40 se reemplazan los valores de  $D_0$  y se calcula  $Q$  en  $\text{Btu / h}$  , obteniendo los datos presentados en la siguiente tabla :

$D_0$ (cm)	$Q$ (Btu / h)	$D_0$ (cm)	$Q$ (Btu / h)
95	31513.22	140	1952.51
100	10513.22	145	1799.33
105	6432.44	150	1672.51
110	4693.91	155	1565.74
115	3729.94	160	1474.55
120	3116.73	165	1395.75
125	2691.98	170	1326.93
130	2380.16	175	1266.28
135	2141.37	180	1212.42

La curva correspondiente a esta tabla, se puede observar en la siguiente grafica, donde la tendencia asintótica de la curva se da aproximadamente desde 115 cm, por lo cual se toma como diámetro externo del aislamiento 120 cm, ya que un diámetro mayor generaría un aislamiento sobredimensionado, con una función aislante mínima debido a que las pérdidas son relativamente constantes.

De acuerdo con el diámetro externo del aislamiento, el espesor del mismo será : 12.8 cm.

De la grafica de pérdidas calóricas, el calor perdido en la sección cilíndrica  $Q_C$  para este aislamiento de 12.8 cm es  $Q_C = 3116.73 \text{ Btu / h}$ .

Este aislamiento esta cubriendo el area de la sección cilíndrica del reactor que corresponde a :  $9.66 \text{ m}^2$ .



El calor perdido en la sección cónica es proporcional al área cubierta con el mismo espesor de aislante. El área del serpentín en la sección cónica  $A_2$  es  $6.33 \text{ m}^2$

Por tanto las pérdidas caloricas en la seccion conica aisslada  $Q_{s,c}$  son :

$$Q_{s,c} = 6.33 * \frac{3116.73}{9.66} = 2032.65$$

$$Q_4 = Q_C + Q_{s,c}$$

$$Q_4 = 5149.38 \text{ Btu / h}$$

### Calculo de $Q_5$

El volumen de aislante se calcula a partir de sus dimensiones :

$$V_a = \frac{P}{4}(D_o^2 - D_i^2)H + \frac{P h}{3} \left[ (r_i^2 + r_i R_o + R_o^2) - (r_2^2 + r_2 R_i + R_i^2) \right] \text{ Ecuación 41}$$

donde :

$$r_1: 17.8 \text{ cm}$$

$$R_o: 60 \text{ cm}$$

$$r_2: 5 \text{ cm}$$

$$R_i: 47.1 \text{ cm}$$

$$V_a = 548916.87 \text{ cm}^3 = 19.38 \text{ pie}^3$$

$$M_a = 182.172 \text{ lb.}$$

$$Q_5 = \frac{M_a C_{p_a} \Delta T}{q_A} \text{ Ecuación 42}$$

la temperatura media logarítmica para el aislamiento es:

$$\Delta T = \bar{T}_a - T_\infty$$

$$\bar{T}_a = \frac{T_i - T_o}{\ln \frac{T_i}{T_o}}$$

$$\Delta T = 193.1^\circ F$$

reemplazando en la ecuación 42 se tiene que  $Q_5 = 2953.4 \text{ Btu / hr}$

### Calculo de $Q_6$

Debido a que la mayoría de reacciones tanto de esterificación como de policondensación son exotérmicas, no se considera este valor como requisito de energía a consumir, sino como energía generada por la reacción. Puesto que los calores de reacción son bajos para estas reacciones, se considera esta energía como nula, entonces  $Q_6 = 0 \text{ Btu / hr}$

Reemplazando los anteriores resultados se obtiene lo siguiente :

**Energía para el arranque : 236589.133 Btu / h**

**Energía para la operación : 5664.32 Btu / h**

El calor necesario es mayor para el arranque que para la operación, por lo tanto se toma la energía de arranque como la energía máxima para este reactor y para este tipo de proceso.

### *Calculo de la temperatura de salida del Dowtherm*

El calor cedido por el Dowtherm es :

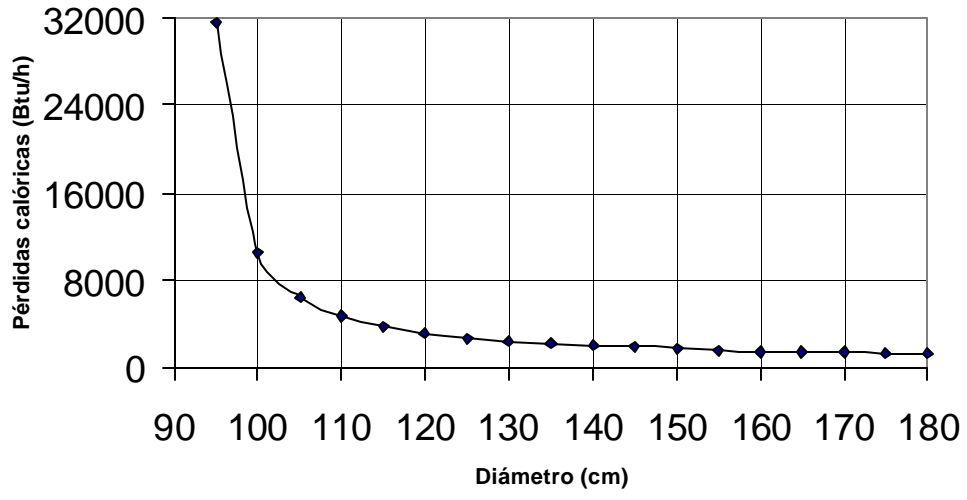
$$Q = W C_p (T_1 - T_2)$$

Despejando

$$T_2 = T_1 - \frac{Q}{W C_p}$$

Reemplazando se obtiene :  $T_2 = 557.75 \text{ }^\circ\text{F}$

Perdidas calóricas vs, Diámetro de aislamiento

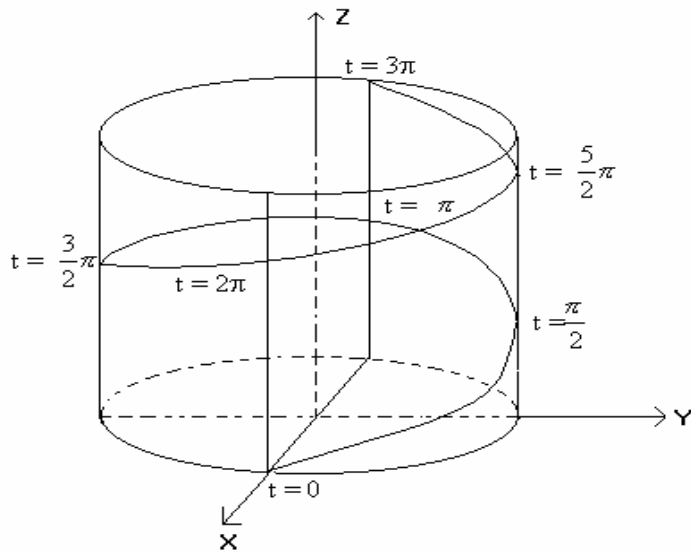


## APÉNDICE 1. ECUACIÓN DE LA HELICE

Considérese la función vectorial :

$$\vec{r}(t) = A \cos(t) \vec{i} + A \operatorname{sen}(t) \vec{j} + B t \vec{k}$$

donde  $t$  esta en  $\mathbb{R}$  y  $\vec{r}(t)$  es el vector de posición. La grafica que describe a  $\vec{r}(t)$  al variar  $t$ , es la curva helicoidal de la figura.



Las ecuaciones paramétricas de esta función son :

$$x(t) = A \cos(t)$$

$$y(t) = A \operatorname{sen}(t)$$

$$z(t) = B t$$

la proyección de la curva sobre el plano  $x$ - $y$  se determina eliminando el parámetro  $t$  entre las ecuaciones  $x(t)$  e  $y(t)$  :

$$x^2 + y^2 = A^2$$

que corresponde a la ecuación de una circunferencia de radio  $A$  y centro  $(x = 0, y = 0)$ .

Lo mismo puede hacerse para la proyección sobre el plano  $x-z$

$$x = A \cos \frac{z}{B}$$

y sobre el plano  $y-z$

$$y = A \sin \frac{z}{B}$$

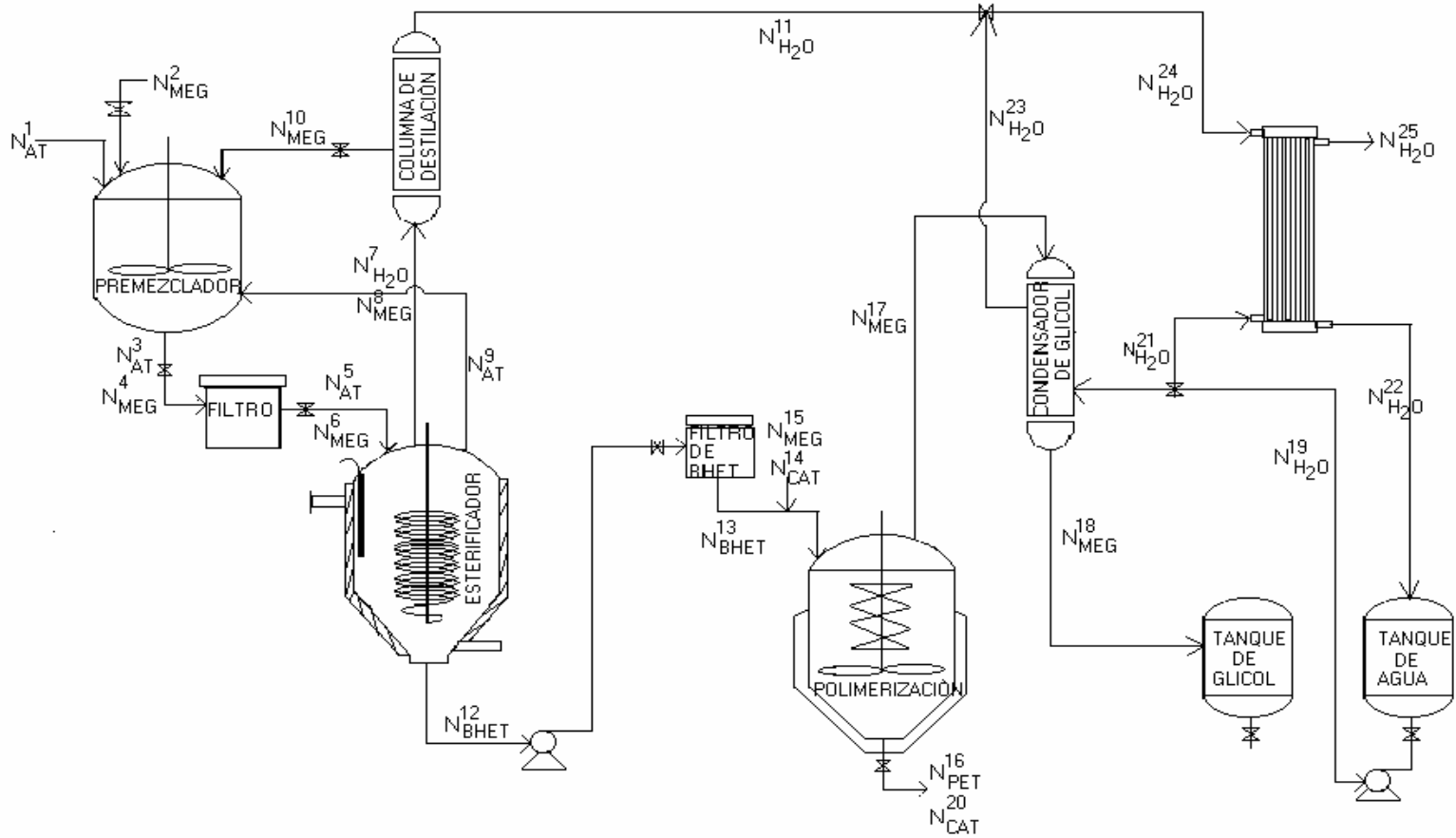
las cuales son dos curvas sinusoidales de amplitud  $A$ .

La longitud de una curva vectorial entre los puntos  $\vec{r}_{(t_1)}$  y  $\vec{r}_{(t_2)}$  esta dada por :

$$L = \int_{t_1}^{t_2} \sqrt{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2} dt$$

para el caso de una hélice :

$$L = \sqrt{A^2 + B^2} \int_{t_1}^{t_2} dt$$



## **BIBLIOGRAFÍA**

- A. Brent Strong. Materials and processing.  
Editorial Prentice Hall 1996. Englewood Cliffs, New Jersey
- Herbert R. Simonds. A concise guide to plastics.  
Editorial Reinhold Publishing Corporation, New York 1963.
- Charles A Harper. Handbook of plastics and elastomers.  
McGraw – Hill Book company 1975.
- Michael L. Berins. Plastics Engineering Handbook, of the society of the plastics industry, Inc. Editorial Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
- Joel Frados. Plastics Engineering Handbook, of the plastics industry, Inc. Editorial Van Nostrand Reinhold, New York.
- Kirk – Othmer. Encyclopedia of chemical technology.
- N. Bikales. Encyclopedia of Polymer Science and Technology.
- J.J. McKetta, Dekker. Encyclopedia of Chemical Processing and Design.
- M. Sittig. Organic Chemical Process Encyclopedia.
- Chemical Economics Handbook.
- Robert, Reid. The Properties of gases and liquids.
- Donald Q Kern. Procesos de Transferencia de calor.
- Brand Droop. Handbook of Polymers.

- Perry. Manual del Ingeniero Químico.
- Reklaitis. Balances de Materia y Energía.  
Editorial McGraw Hill.
- Fogler. Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas.  
Editorial Prentice Hall.
- Chemical Engineering Science. Vol. 41 No 9 pp 2197 – 2214, 1986.  
Polyethylene Terephthalate. – I. Chemistry, Thermodynamics and Transport Properties.